ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-[illegible], [illegible], BERTHELOT-[illegible], BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-[illegible], [illegible], GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, [illegible], LANDOLT-[illegible], LE BLANC-[illegible], [illegible], MENDELEJEFF-St. Petersburg, [illegible], L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, [illegible], NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, [illegible], RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-[illegible], PFAUNDLER-[illegible], THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, [illegible], WALDEN-[illegible], WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD und J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN und C. DRUCKER

119. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht überschreiten, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abzüge [illegible]

Die Verdünnungswärme einer Ionenlösung in der Theorie von Debye und Hückel.

Zugleich ein Beitrag zur Theorie der Wärmeeffekte in einem Dielektrikum.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus dem chem. Labor. d. Tierärztlich. u. Landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.)

(Eingegangen am 16. 11. 25.)

1. Einleitung.

In der interessanten und wichtigen Theorie der starken Elektrolyte, die wir Debye und Hückel verdanken, gibt es selbst in den einfachen, für extrem verdünnte Lösungen entwickelten Grenzgesetzen noch einige Punkte, die nicht ganz klargestellt sind. Es handelt sich hierbei namentlich um den Wert der Verdünnungswärmen und einige Probleme, die damit verwandt sind. Der Verfasser hat gelegentlich diese Probleme mit den Herren Linderström-Lang und Güntelberg diskutiert. Die direkte Veranlassung zu dieser Arbeit war der Nachweis von Güntelberg, dass der von Debye und Hückel angewandte Ausdruck für die Verdünnungswärme mit ihren Formeln für die Aktivitätskoeffizienten thermodynamisch unvereinbar ist. Dieser Gegensatz führte zu der in den folgenden Zeilen entwickelten Präzisierung und Erweiterung der Theorie.

Nach Zusammenstellung dieser Arbeit wurde der Verfasser auf eine kürzlich erschienene Abhandlung von Gross und Halpern: „Über temperaturabhängige Parameter in der Statistik und die Debyesche Elektrolyttheorie“ [1]) aufmerksam, in welcher ähnliche Probleme behandelt werden und dieselbe Formel für die Verdünnungswärme aufgestellt wird.

Die von diesen Verfassern angewandte Darstellung weicht aber erheblich von der hier benutzten ab. Ausserdem haben sie von den Problemen, die in dieser Abhandlung behandelt werden, nur die Be-

---

[1]) Physik. Zeitschr. **26**, 403 (1925).

deutung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante diskutiert, und selbst in dieser Frage decken sich ihre Resultate nicht ganz mit den unsrigen.

2. Die elektrische Verdünnungsarbeit.

Der Kern in der Theorie von Debye und Hückel ist die Berechnung des Potentials ψ_i, das am Orte eines herausgegriffenen Ions (mit dem Index i) von den anderen anwesenden Ionen erzeugt wird. Für dieses Potential gibt die Theorie:

$$\psi_i = -\frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D} \frac{1}{1+\varkappa a} \tag{1}$$

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum n_j z_j^2 \tag{1a}$$

(ε Elementarquantum, D Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur, n_j Zahl pro cm^3 und z_j Valenz der Ionen der j-ten Art, a ein Mittelwert für den Durchmesser der anwesenden Ionen. Die Summation ist über alle anwesenden Ionen zu erstrecken und die Valenzen sind mit Vorzeichen zu rechnen.)

Um die Formeln einfach schreiben zu können, ist es bequem, nach dem Verfahren von Debye immer wie oben die Konzentration der Lösung in Form der Funktion $\varkappa$ einzuführen. Zu erinnern ist dabei namentlich, dass $\varkappa$ der Quadratwurzel der Konzentration proportional ist und (bei Differentiationen), dass

$$\frac{d\varkappa}{dT} = -\frac{\varkappa}{2T}\left(1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right) \tag{1b}$$

und

$$\frac{d\varkappa}{dn_i} = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\frac{z_i^2}{2\varkappa}. \tag{1c}$$

Bei genügender Verdünnung ergibt sich als Grenzgesetz:

$$\psi_i = -\frac{\varepsilon z_i \varkappa}{D}. \tag{2}$$

Die Richtigkeit dieses Grenzgesetzes ist wohl jetzt recht allgemein anerkannt. Wir werden bei den folgenden Betrachtungen von diesem Grenzgesetz (2) ausgehen und nur zum Schluss auch die Formel (1), in welcher die Ionendimensionen berücksichtigt werden, anwenden.

Nach Formel (2) berechnen Debye und Hückel in ihrer ersten Arbeit[1]) die elektrische Energie U_e von 1 cm³ der Ionenlösung zu

$$U_e = \sum \frac{1}{2} n_i \varepsilon z_i \psi_i = -\frac{k T \varkappa^3}{8\pi} . \tag{3}$$

In einer zweiten Arbeit[2]) berechnet Debye für die elektrische Arbeit A, die bei vollständiger Trennung der Ionen gewonnen werden kann:

$$A = \sum \frac{1}{3} n_i \varepsilon z_i \psi_i = -\frac{k T \varkappa^3}{12\pi} \tag{4}$$

(Debye bezeichnet diese Grösse mit $-W$). A kann als die elektrische Verdünnungsarbeit bezeichnet werden. Sie ist die elektrische Arbeit, die bei isothermer und reversibler Verdünnung von 1 cm³ mit einer (unendlich) grossen Menge Lösungsmittel geliefert wird.

Es ist bemerkenswert, dass diese elektrische Verdünnungsarbeit A nur $^2/_3$ von der elektrischen Energie U_e beträgt. Dieser Unterschied wurde von Debye nicht diskutiert, ja nicht einmal ausdrücklich hervorgehoben. Gross und Halpern lehnen in ihrer oben zitierten Arbeit Debyes Ableitung von A ab, nach unserer Meinung jedoch ganz mit Unrecht. Wir werden daran festhalten, dass die Debyesche Berechnung der elektrischen Verdünnungsarbeit korrekt ist, und werden später auf die Bedeutung von U_e zurückkommen.

Die Gesamtarbeit, die bei der Verdünnung von 1 cm³ der Ionenlösung auf ein (unendlich) grosses Volumen v gewonnen werden kann (die totale Verdünnungsarbeit A'), hat die Grösse:

$$A' = A - k T \ln v \sum n_j . \tag{5}$$

Dabei ist angenommen, dass keine anderen Kräfte zwischen den Ionen vorhanden sind als die elektrischen Kräfte zwischen ihren Gesamtladungen.

3. Thermodynamische Berechnung der Verdünnungswärme.

Aus der totalen Verdünnungsarbeit A' können wir die Verdünnungswärme nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie berechnen. Die Verdünnungswärme U ist die bei unendlicher Verdünnung von 1 cm³ der Ionenlösung entwickelte Wärmemenge, wenn keine andere Energie als Wärme abgegeben wird. Sie ist identisch mit der Abnahme der Gesamtenergie bei obiger Verdünnung.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 193 (1923).
[2]) Physik. Zeitschr. **25**, 99 (1924).

Nach dem zweiten Hauptsatz gilt:

$$T\frac{dA'}{dT} = A' - U \tag{6}$$

oder wie es auch geschrieben werden kann:

$$T^2 \frac{d\left(\frac{A'}{T}\right)}{dT} = -U. \tag{7}$$

Aus (4), (5) und (7) findet man für die Verdünnungswärme:

$$U = -\frac{kT\varkappa}{8\pi}\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right) = \frac{3}{2}A\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right). \tag{8}$$

(Indem man benutzt, dass die Verdünnungswärme einer idealen Lösung von nicht geladenen Molekülen Null ist, kann man auch die Verdünnungswärme einer Ionenlösung (U) einfach aus der elektrischen Verdünnungsarbeit (A) nach dem zweiten Hauptsatz berechnen.)

Die Verdünnungswärme U ist, wie man aus (8) sieht, nicht mit der Verdünnungsarbeit A identisch. In einem Medium mit temperaturunabhängiger Dielektrizitätskonstante ist U gleich $\frac{3}{2}A$. In einem Medium, in welchem die Dielektrizitätskonstante der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist, ist $U = 0$. In einem Medium wie Wasser, in welchem die Dielektrizitätskonstante stärker als der absoluten Temperatur umgekehrt proportional abnimmt, haben U und A entgegengesetztes Vorzeichen.

4. Verdünnungswärme und Konzentrationsabhängigkeit der Ionenverteilung.

Wir werden versuchen, den thermodynamisch nachgewiesenen Unterschied zwischen Verdünnungswärme und elektrische Verdünnungsarbeit etwas näher kinetisch-atomistisch zu beleuchten.

Der Einfachheit wegen wollen wir zuerst annehmen, dass die Dielektrizitätskonstante temperaturkonstant ist. In diesem Falle beträgt die Verdünnungswärme $\frac{3}{2}$ der elektrischen Verdünnungsarbeit. Sie ist identisch mit dem Wert für die elektrische Energie der Ionenlösung U_e, die Debye und Hückel in ihrer ersten Arbeit berechneten. Da A und U negativ sind, ist es anschaulicher von $-A$ und $-U$ zu sprechen. $-A$ ist die elektrische Arbeit, die man anwenden muss, um reversibel und isotherm die Ionen zu trennen. $-U$ dagegen ist die elektrische Arbeit, die man anwenden muss, um die Ionen zu

trennen, falls man sie in einer ihrer augenblicklichen Verteilungen festgehalten (festgefroren) denkt und danach dieses statische System trennt.

Da zur reversiblen, isothermen Trennung eine Arbeit ausreicht, die nur $^2/_3$ der Arbeit beträgt, die zur Trennung des festgefrorenen Systems notwendig ist, so muss $^1/_3$ der zur Trennung der Ionen notwendigen Energie einer inneren Quelle entstammen. Diese Quelle kann nur die Energie sein, die die Ionen und die Moleküle des Lösungsmittels in ihren thermischen Bewegungen besitzen. Mit der reversiblen Trennung muss somit eine Abkühlung verbunden sein, die, wenn man isotherm arbeitet, durch Wärmezufuhr von aussen kompensiert wird.

Denkt man es näher durch, so ist es auch ein einleuchtender Gedanke, dass die thermische Bewegung, die mit steigender Verdünnung (bzw. mit steigender Aufladung der Ionen nach Debye) die Verteilung der Ionen immer gleichmässiger gestaltet, dabei eine elektrische Arbeit ausführen muss, und indem sie diese Arbeit liefert, muss sie eine entsprechende Menge an Energie verlieren.

Dass gerade $^1/_3$ der inneren elektrischen Arbeit von der thermischen Bewegung geliefert wird, ist atomistisch nicht unmittelbar zu sehen. Die Zahl $^1/_3$ ist auch nur an die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes für Abhängigkeit der molaren Verdünnungswärme von der Konzentration geknüpft. Allgemein gilt, dass die von der thermischen Bewegung gelieferte Arbeit gleich $U_e - A$ ist.

Der hier besprochene Wärmeeffekt ist an der Mitwirkung der thermischen Molekülbewegung bei der Verdünnung der Ionen geknüpft. Er ist ein Beispiel eines allgemeinen Grundsatzes, der folgendermassen formuliert werden kann: Wirkt die thermische Bewegung zur Ausbildung eines stationären Zustands mit, so muss eine Änderung in diesem Zustand mit einem entsprechenden kalorischen Effekt verbunden sein.

Man soll bei atomistisch-kinetischen Betrachtungen diesen Grundsatz nicht vergessen. Wir werden bald eine andere Anwendung von ihm kennen lernen.

5. Thermodynamische Theorie der Wärmetönungen in einem Dielektrikum.

Dass Veränderungen im elektrischen Zustand eines Dielektrikums mit Wärmetönungen verbunden sind, hat schon W. Thomson thermodynamisch abgeleitet. Im Handbuch der Radiologie von Marx, Bd. VI (1925) hat Debye über diese Phänomene geschrieben.

Im folgenden soll die thermodynamische Theorie dieser Wärmetönungen in einer für uns geeigneten Form entwickelt werden.

Wir wollen ein einfaches makroskopisches System betrachten, das aus zwei entgegengesetzt geladenen Körpern in einem nicht leitenden Medium mit der Dielektrizitätskonstante D besteht. Mit diesem System führen wir folgenden umkehrbaren Carnotschen Kreisprozess aus.

1. Bei der Temperatur T nähern wir die beiden Körper isotherm aneinander und gewinnen dabei eine Arbeit A.

2. Dann bringen wir das geänderte System auf die Temperatur $T + dT$.

3. Bei der Temperatur $T + dT$ bringen wir die Körper isotherm in ihre ursprüngliche Lage und wenden dazu die Arbeit $A + dA$ auf.

4. Endlich kühlen wir das System auf T ab.

Für die Arbeit dA, die bei diesem Kreisprozess aufgewendet wurde, gilt, da A mit D umgekehrt proportional ist:

$$dA = -\frac{A}{D}\frac{dD}{dT}dT. \tag{9}$$

Falls $\frac{dD}{dT}$ von Null verschieden ist, wird somit bei diesem Kreisprozess Arbeit entweder gewonnen oder verloren. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie muss dann auch mit der Annäherung der elektrisch geladenen Körper aneinander ein Wärmeeffekt verbunden sein. Nennen wir die Wärmeaufnahme Q, so hat man:

$$dA = \frac{Q}{T}dT. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) ergibt sich:

$$Q = -A\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}. \tag{11}$$

Dieser Wärmeeffekt muss sich natürlich im Dielektrikum abspielen.

Die gesamte Energieabgabe U des Systems bei isothermer Näherung der elektrisch geladenen Körper berechnet sich aus (11) zu:

$$U = A - Q = A\left(1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right) = A\frac{1}{D}\frac{d(DT)}{dT}. \tag{12}$$

Je nachdem $\frac{dD}{dT}$ positiv, negativ oder Null ist, wird die isotherme, reversible Annäherung von zwei entgegengesetzt geladenen Körpern mit einer Wärmeabgabe, einer Wärmeaufnahme und mit gar keinem kalorischen Effekt verbunden sein.

Da $\frac{dD}{dT}$ für Wasser negativ ist, so muss sich das Wasser abkühlen, wenn zwei entgegengesetzt geladene Körper darin reversibel, d. h. unter Abgabe der maximalen Arbeit nach aussen, näher aneinander gebracht werden. Wird die Arbeit nicht nach aussen abgegeben, sondern durch Reibung oder in anderer Weise in Wärme umgewandelt, die im System bleibt, so verkleinert sich die Abkühlung entsprechend. Da $\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}$ für Wasser noch kleiner als -1 ist, so wird die Abkühlung doch nicht vollständig kompensiert.

Die Beziehungen (11) und (12) müssen allgemein gelten für alle Prozesse, bei denen das elektrische Feld nur in einem Dielektrikum sich ändert, z. B. auch für die Aufladung oder Entladung eines Kondensators.

6. Anwendung des gewonnenen Resultats auf Ionenlösungen.

Betrachtet man die Ionen als makroskopische Körper in einem kontinuierlichen Dielektrikum, so kann man die Verdünnungswärme U mittels (12) berechnen. Als A-Wert hat man dabei die elektrische Arbeitsfähigkeit einzusetzen, die ein statisches System besitzt, das von den Ionen gebildet wird, die in einem bestimmten Augenblick „festgefroren" sind, d. h. man hat den U_e-Wert von Debye und Hückel und nicht die elektrische Verdünnungsarbeit A einzusetzen, die nur $^2/_3$ des U_e-Wertes ausmacht.

Die in dieser Weise für die Verdünnungswärme ableitbare Formel stimmt mit der Formel (8) genau überein, die thermodynamisch aus der Verdünnungsarbeit abgeleitet wurde.

7. Atomistische Betrachtungen über die Wärmetönungen in einem Dielektrikum.

Es ist nicht ohne Interesse, atomistisch sich eine Vorstellung von den Verhältnissen in zwei verschiedenen Typen von Dielektrika zu bilden mit temperaturkonstanter, bzw. temperaturvariabler Dielektrizitätskonstante.

Als Modell eines Dielektrikums mit temperaturunabhängiger Dielektrizitätskonstante werden wir nach Lorentz einen Körper betrachten, in welchem Elektronen um feste Gleichgewichtslagen schwingen können (quasielastisch gebundene Elektronen). Um einfache Verhältnisse zu erhalten, werden wir von dem sogenannten inneren Feld absehen, was bei kleiner Dielektrizitätskonstante erlaubt ist.

Ruft man in einem solchen Elektrondielektrikum ein elektrisches Feld E hervor, so ist dazu eine Arbeit notwendig, die pro Volumeneinheit $\frac{DE^2}{8\pi}$ beträgt. Von dieser Energie finden wir einen Teil wieder in den von ihren Gleichgewichtslagen entfernten Elektronen, nämlich:

$$\frac{PE}{2} = (D-1)\frac{E^2}{8\pi} \tag{13}$$

$\left(P\right.$ ist die Polarisation, und es gilt bekanntlich $\left.D = 1 + 4\pi\frac{P}{E}\right)$. Der Rest der zugeführten Energie $\left(\frac{E^2}{8\pi}\right)$ ist gleich der Energie pro Volumeneinheit, wenn kein Dielektrikum vorhanden wäre. Diese Energie ist im Äther aufgespeichert. Da somit atomistisch die ganze zugeführte Energie in einem Elektrondielektrikum potentiell vorhanden ist, bleibt in einem solchen Dielektrikum keine Energie übrig zu einer Wärmetönung, in Übereinstimmung mit unseren thermodynamisch gewonnenen Resultaten, nach welchen bei temperaturunabhängiger Dielektrizitätskonstante kein Wärmeeffekt vorhanden sein darf.

Als Modell eines Dielektrikums mit temperaturabhängiger Dielektrizitätskonstante wollen wir einen Körper mit frei beweglichen, aber starren Dipolmolekülen betrachten. In einem solchen Dipoldielektrikum sucht eine elektrische Kraft die Dipolmoleküle in der Feldrichtung einzustellen, und die Wärmebewegung sucht diese Orientierung zu zerstören. Es stellt sich ein Zustand mit teilweiser Orientierung ein.

Sind die Dipole so weit voneinander, dass man von ihrer gegenseitigen Beeinflussung absehen kann, so hat Debye[1]), den wir die Ausarbeitung dieser Dipoldielektrikumvorstellung verdanken, gezeigt, dass die Temperaturänderung der Dielektrizitätskonstante durch folgende Formel auszudrücken sei:

$$D = a + \frac{b}{T}\,. \tag{14}$$

Dabei bedeutet a diejenige Dielektrizitätskonstante, die der Körper ohne die Dipole besitzen würde, und das mit der Temperatur umgekehrt proportionale Glied $\frac{b}{T}$ stammt von der Dipolorientierung. Nach der thermodynamischen Formel (12) und Debyes Gleichung (14) be-

[1]) Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1912).

rechnet sich für die Energievergrösserung eines Dipoldielektrikums pro Volumeneinheit $\frac{aE^2}{8\pi}$, während die ganze hineingesteckte Arbeit $\frac{DE^2}{8\pi}$ $= \left(a + \frac{b}{T}\right)\frac{E^2}{8\pi}$ beträgt. Die Differenz $\left(\frac{b}{T}\right)\cdot\left(\frac{E^2}{8\pi}\right)$ muss in Wärme umgewandelt worden sein. Diesem Teil entspricht gerade der Teil der Dielektrizitätskonstante, der von den Dipolen herrührt. Man sieht ja aber auch unmittelbar atomistisch, dass die orientierten Dipole, im Gegensatz zu den verschobenen quasielastisch gebundenen Elektronen, keine potentielle Energie besitzen. Bei der Hervorrufung des Feldes muss daher schon aus atomistischen Gründen der „Dipolanteil" der hineingesteckten Arbeit in Wärme umgewandelt werden. Indem die elektrische Orientierung der Dipolmoleküle entgegen der ausgleichenden Wirksamkeit der thermischen Molekülbewegungen ausgeführt wird, so werden die Molekülbewegungen verstärkt. Umgekehrt wird während der Entspannung des Dielektrikums die Aufhebung der Orientierung der Dipolmoleküle thermische Energie verbrauchen, indem die thermische Bewegung eine Arbeit ausführt, wenn sie die Orientierung aufhebt.

In einem idealen Dipoldielektrikum würde die Dielektrizitätskonstante der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sich ändern, und die Verdünnungswärme einer Ionenlösung somit genau gleich Null sein. In einem solchen Medium würden sich also die Ionen in bezug auf Verdünnungswärme genau wie ungeladene Moleküle verhalten.

In Wasser nimmt die Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur noch stärker als der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ab. Nach (12) muss deshalb bei isothermer Anlegung einer elektrischen Spannung der Energieinhalt des Wassers nicht nur nicht steigen, sondern sogar abnehmen. In Wasser sind aber auch die Dipolmoleküle so nahe aneinander, dass die benachbarten Moleküle sich stark beeinflussen. Um das Verhalten des Wassers zu verstehen, müssen wir berücksichtigen, dass die gegenseitige potentielle Energie der Wassermoleküle verkleinert wird, wenn sie von einem elektrischen Feld gleichmässig orientiert werden.

In der Berechnung der Verdünnungswärme einer Ionenlösung haben wir ein schönes Beispiel dafür, wie elegant und spielend leicht die Thermodynamik Probleme zu lösen vermag, die atomistisch überaus kompliziert erscheinen.

8. Ableitung der Formeln für den Aktivitätskoeffizienten und den osmotischen Koeffizienten.

Um zu Debye-Hückels Formel für den Aktivitätskoeffizienten f_i der i-ten Ionensorte zu kommen, ist es das einfachste, zuerst aus der Verdünnungsarbeit [A Gleichung (4)] durch Differentiation nach n_i die partielle elektrische Verdünnungsarbeit A_i zu berechnen.

A_i ist die von den interionischen Kräften gelieferte Arbeit, wenn man ein Ion der Ionensorte i isotherm und reversibel aus der betrachteten Lösung in eine unendlich verdünnte überführt. Im Gegensatz zu A_i kann man A als die integrale elektrische Verdünnungsarbeit pro Kubikzentimeter bezeichnen:

$$A_i = \frac{dA}{dn_i} = -\frac{\varepsilon^2 \varkappa z_i^2}{2D}. \tag{15}$$

Als Definitionsgleichung von f_i hat man:

$$A_i = kT \ln f_i. \tag{16}$$

Aus (15) und (16) folgt:

$$\ln f_i = -\frac{\varepsilon^2 \varkappa z_i^2}{2DkT}. \tag{17}$$

Prinzipiell auf diesem Wege, wenn auch weniger direkt, hat Debye in seiner zweiten Abhandlung[1]) die Formel (17) abgeleitet. Man kann aber auch den Weg folgen, den Debye und Hückel in ihrer ersten Arbeit benutzten. In dieser Arbeit berechneten sie das von der gegenseitigen Wirkung der Ionen herrührende Glied G_e im Potential:

$$G = S - \frac{U}{T} \tag{18}$$

nach der Formel:

$$G_e = \int \frac{U_e}{T^2}\, dT. \tag{19}$$

Indem sie dabei für U_e den Wert nach (3) einsetzten, machten sie einen Fehler. Für U_e in (19) ist nämlich die elektrische Gesamtenergie einzuführen, die durch U in (8) ausgedrückt wird. Da sie aber weiter bei der Integration D als temperaturunabhängig betrachteten, erhielten sie doch das richtige Resultat. Führt man die Integration durch, indem man für U_e den U-Wert nach (8) einsetzt und D als temperaturabhängig betrachtet, so kommt man nämlich für G_e zu demselben Resultat wie sie.

Aus der partiellen elektrischen Verdünnungsarbeit A_i berechnet

---

[1]) Physik. Zeitschr. **25**, 97 (1924).

sich nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie (7) für die entsprechende partielle Verdünnungswärme:

$$U_i = -\frac{3}{2}\frac{\varepsilon^2 \varkappa z_i^2}{2D}\left(1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right). \tag{20}$$

Um zu dem osmotischen Koeffizienten g zu gelangen, kann man in folgender Weise verfahren. Die Verdünnung von 1 cm³ Ionenlösung kann reversibel in der Weise ausgeführt werden, dass man nach und nach gleichzeitig die verschiedenen Ionenarten und das Wasser unter Erhaltung der ursprünglichen Konzentrationen entfernt. Indem man nur die elektrischen Teile der Arbeiten berücksichtigt, kommt man dann zu folgender Gleichung:

$$A = \sum n_i A_i + (1 - g) kT \sum n_i. \tag{21}$$

Diese Gleichung gilt allgemein. Rechnet man für A und A_i mit den Grenzgesetzen (4) und (15), so ergibt sich hieraus:

$$1 - g = \frac{\varkappa^3}{24\pi \sum n_i}. \tag{22}$$

A_i kann (worauf mich Herr Güntelberg zuerst aufmerksam machte) ganz allgemein berechnet werden, indem man langsam die Ladung eines einzelnen Ions der i-ten Sorte wegnimmt. Man erhält dadurch:

$$A_i = \frac{1}{2}\varepsilon z_1 \psi_i. \tag{23}$$

Vergleicht man diese Formel mit Debyes Berechnung von U_e [unsere Gleichung (3)]:

$$U_e = \sum \frac{1}{2} n_i \varepsilon z_i \psi_i, \tag{24}$$

ergibt sich allgemein (nicht nur als Grenzgesetz):

$$\sum n_i A_i = U_e. \tag{25}$$

Debyes U_e-Wert ist somit identisch mit der Summe der partiellen elektrischen Verdünnungsarbeiten aller anwesenden Ionen.

Wir haben früher nachgewiesen, dass die bei isothermer Verdünnung von der thermischen Bewegung gelieferte elektrische Arbeit gleich $U_e - A$ ist. Nach (21) und (25) folgt dann weiter, dass diese Arbeit gerade mit der elektrischen Arbeit identisch ist, die zur reversiblen Entfernung von 1 cm³ Wasser aus einer unendlich grossen Lösungsmenge notwendig ist.

Während U_e nur mit Unrecht mit der Verdünnungswärme identifiziert wurde, ist eine entsprechende Grösse von S. R. Milner und O. Klein[1]) mit Recht als das Virial der interionischen Kräfte betrachtet worden. Bei Anwendung des Virialgesetzes erhält man:

$$3kT\sum n_i = 3p - U_e = 3kT\sum n_i g - U_e \tag{25a}$$

und daraus
$$1 - g = -\frac{U_e}{3kT\sum n_i} = \frac{\varkappa^3}{24\pi\sum n_i} \tag{25b}$$

in Übereinstimmung mit (22).

9. Berücksichtigung eines mittleren Ionendurchmessers.

Wir wollen noch kurz die Formeln ableiten, die sich bei Berücksichtigung eines mittleren Ionendurchmessers a ergeben.

Für die partielle elektrische Verdünnungsarbeit führt das Verfahren von Güntelberg mit der langsamen Entladung eines einzelnen Ions (vgl. oben) zu:

$$A_i = \frac{1}{2}\varepsilon z_i \psi_i = -z_i^2 \frac{\varepsilon^2}{2D}\frac{\varkappa}{1+a\varkappa}\,. \tag{26}$$

Für die integrale elektrische Verdünnungsarbeit pro Kubikzentimeter führt Debyes Verfahren mit der langsamen gleichzeitigen Entladung aller Ionen zu folgendem Resultat:

$$\left.\begin{aligned} A &= \sum n_i \int_0^1 \varepsilon z_i \frac{\varepsilon z_1 \varkappa}{D}\frac{\lambda^2}{1+\varkappa a\lambda}\,d\lambda \\ &= -\frac{kT}{4\pi a^3}\left[\ln(1+a\varkappa) - a\varkappa + \frac{(a\varkappa)^2}{2}\right] \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

oder
$$A = -\frac{kT}{4\pi}\varkappa^3\left[\frac{1}{3} - \frac{a\varkappa}{4} + \frac{(a\varkappa)^2}{5}\cdots\right]. \tag{28}$$

Zur weiteren Berechnung der integralen Verdünnungswärme U, der partiellen Verdünnungswärme U_i, des Aktivitätskoeffizienten f_i, des mittleren Aktivitätskoeffizienten f, des osmotischen Koeffizienten g hat man die Gleichungen:

$$U = U_e\left(1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right) \quad \text{(vgl. S. 151)} \tag{29}$$

$$U_e = \sum n_i A_i \quad \text{(vgl. S. 155)} \tag{30}$$

$$A_i = \frac{dA}{dn_i} \quad \text{(Definition von } A_i\text{)} \tag{31}$$

---

[1]) Medd. K. Vet. Akad. Nobelinstitut, Stockholm, **5**, Nr. 6 (**1919**).

$$U = -T^2 \frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} \qquad \text{(2. Hauptsatz)} \tag{32}$$

$$U_i = -T^2 \frac{d\left(\frac{A_i}{T}\right)}{dT} \qquad \text{(2. Hauptsatz)} \tag{33}$$

$$kT \ln f_i = A_i \qquad \text{(Definition von } f_i) \tag{34}$$

$$\ln f \sum n_i = \sum n_i \ln f_i \quad \text{(Definition von } f) \tag{35}$$

$$(1-g)\, kT \sum n_i = A - U_e \quad \text{(vgl. S. 155).} \tag{36}$$

Durch diese Formeln erhält man, gleichgültig ob man von dem oben aufgestellten Ausdruck für A_i oder denjenigen für A ausgeht:

$$U = -\frac{kT}{8\pi} \frac{\varkappa^3}{1 + a\varkappa} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) \tag{37}$$

$$U_i = -z_i^2 \frac{\varepsilon^2}{2D} \frac{\varkappa(3 + 2a\varkappa)}{2(1 + a\varkappa)^2} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) \tag{38}$$

$$\ln f_i = -z_i^2 \frac{\varepsilon^2}{2DkT} \frac{\varkappa}{1 + a\varkappa} \tag{39}$$

$$\ln f = -\frac{\varkappa^3}{8\pi \sum n_i} \frac{1}{1 + a\varkappa} \tag{40}$$

$$1 - g = \frac{\varkappa^3}{4\pi \sum n_i} \left[\frac{1}{2(1 + a\varkappa)} - \frac{\ln(1 + a\varkappa) + a\varkappa - \frac{(a\varkappa)^2}{2}}{(a\varkappa)^3}\right] \tag{41}$$

oder

$$1 - g = \frac{\varkappa^3}{24\pi \sum n_i} \left[1 - \frac{3}{2} a\varkappa + \frac{9}{5} (a\varkappa)^2 \ldots\right]. \tag{42}$$

10. Vergleich mit der Erfahrung.

Setzt man die Zahlenwerte ein und rechnet auf gebräuchliche Einheiten um, so findet man nach (8) für die integrale Verdünnungswärme eines uni-univalenten Elektrolyten:

$$U_c = -1328 \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) \sqrt{c} \quad \text{pro Mol bei } 18^\circ. \tag{43}$$

(U_c ist die Verdünnungswärme pro Salzmoleküle bei Verdünnung von der molaren Konzentration c bis zu 0.) Nach den Messungen von Drude[1]) ist für Wasser bei 18°:

[1]) Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen.

$$1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} = -0.315 \quad (44)$$

und somit $$U_c = 1328 \cdot 0.315 \cdot \sqrt{c} = 418\sqrt{c} \text{ Kalorien.} \quad (45)$$

Rechnet man mit einem mittleren Ionendurchmesser a Ångström ergibt sich nach (37):

$$U_c = 418 \frac{\sqrt{c}}{1 + 0.327\, a\sqrt{c}}. \quad (46)$$

Setzt man $a = 3.5$ Å erhält man:

$$U_c = 418 \frac{\sqrt{c}}{1 + 1.145\sqrt{c}}. \quad (47)$$

Zur Prüfung dieser Formeln sind die vorliegenden experimentellen Daten[1]) schlecht geeignet, da die Verdünnungswärme immer bei recht grossen Konzentrationen gemessen wurde, und die Formeln nur für verdünnte Lösungen gültig sind. Wir werden im folgenden die Messungen von Richards und Rowe[2]) zu einem Vergleich heranziehen. Diese Forscher haben in Gegensatz zu anderen eine Reihe von dreizehn recht verschiedenen ein-einwertigen Elektrolyten untersucht. Sie haben die Wärmeentwicklung bei Verdünnung von grösseren Konzentrationen bis zu 0.139 mol. (ein Mol Salz + 400 Mol H_2O) gemessen. Aus ihren Angaben kann man die in Tabelle 1 zusammengestellten Differenzen zwischen Verdünnungswärmen berechnen.

In der ersten Zeile der Tabelle sind die theoretischen Werte dieser Differenzen nach Formel (45) ausgerechnet. Nimmt man dagegen für die Ionen einen mittleren Durchmesser 3.5 Å an und benutzt (47), dann erhält man die in der zweiten Zeile stehenden Werte. Schon die grossen Unterschiede zwischen den nach (45) und (51) berechneten Werte zeigen, dass die Formeln bei den angewandten Konzentrationen kaum gültig sein können. Namentlich die Zahlen in der ersten Zeile sind als wertlos zu betrachten und deshalb eingeklammert.

Die gemessenen Verdünnungswärmen variieren von Salz zu Salz stark. Für Salzsäure, Lithiumhydroxyd und Lithiumchlorid sind sie zwar positiv, aber fast doppelt so gross wie die theoretischen Werte nach (47). Für Lithiumnitrat ist Übereinstimmung vorhanden. Für alle anderen untersuchten Elektrolyte sind die gemessenen Werte kleiner als die theoretischen. Für Salpetersäure ist die Verdünnungswärme fast Null; für Kalium- und Natriumchlorid ist sie negativ geworden, und für Cäsium-

---

1) Vgl. besonders Wüst und Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 161 (1925).
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1121 (1920); **43**, 770 (1921).

Tabelle 1. **Integrale Verdünnungswärmen** (Kalorien pro Mol; 20°) **nach Richards und Rowe.**

	$U_{0\cdot227} - U_{0\cdot139}$	$U_{0\cdot555} - U_{0\cdot139}$	$U_{1\cdot11} - U_{0\cdot139}$	$U_{2\cdot22} - U_{0\cdot139}$	$U_{5\cdot55} - U_{0\cdot139}$
Theorie $a = 0$	(+ 64)	(+ 157)	(+ 284)	(+ 470)	—
Theorie $a = 3\cdot5$ Å	+ 29	+ 60	+ 91	+ 122	—
HCl	+ 58	+ 137	+ 270	+ 505	+ 1219
$LiOH$	+ 50	+ 115	+ 205	+ 338	—
$LiCl$	+ 41	+ 109	+ 195	+ 337	—
$LiNO_3$	+ 27	+ 59	+ 87	+ 120	—
KOH	+ 20	+ 32	+ 42	+ 74	+ 408
HNO_3	+ 3	+ 3	— 13	— 38	+ 122
$NaOH$	— 5	— 34	— 106	— 217	— 161
KCl	— 18	— 71	— 166	— 346	—
$NaCl$	— 20	— 74	— 184	— 379	—
$CsCl$	— 66	— 169	— 343	—	—
$NaNO_3$	— 76	— 222	— 484	— 905	—
KNO_3	— 139	— 389	— 791	— 1416	—
$CsNO_3$	— 158	— 418	—	—	—

chlorid und die Nitrate von Natrium, Kalium und Cäsium erreicht die Verdünnungswärme sehr grosse negative Werte.

Wir müssen aus diesen Versuchen schliessen, dass die Salze bei den angewandten Konzentrationen sich in einem so hohen Konzentrationsgebiet befinden, dass das universelle Glied nach (47) gegen ein für die verschiedenen Elektrolyte spezifisches Glied sich nur schwach geltend macht. Nach der neueren Arbeit von Hückel[1]) über konzentrierte Elektrolytlösungen kann man daran denken, dass das Auftreten dieses spezifischen Gliedes durch den Einfluss der anwesenden Ionen auf die Dielektrizitätskonstante der Lösung begründet ist.

Aus dem Vergleich unserer Formeln mit den Messungen von Richards und Rowe müssen wir schliessen, dass diese Formeln oberhalb 0·1 mol. keine Gültigkeit besitzen. Die Messungen scheinen aber doch mit der Gültigkeit der Formeln für niedrigere Konzentrationen (z. B. 0·01 mol.) nicht unvereinbar zu sein.

Zusammenfassung.

1. Es wird thermodynamisch der Ausdruck für die Verdünnungswärme in der Theorie von Debye und Hückel abgeleitet.

[1]) Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).

2. Der Wert der Verdünnungswärme wird atomistisch verständlich, wenn man bedenkt, dass die thermischen Molekülbewegungen bei der Verdünnung einer Ionenlösung zur Trennung der Ionen mitwirken und deshalb an Energie verlieren müssen, und wenn man ferner berücksichtigt, dass die thermischen Molekülbewegungen bei der „Entspannung“ eines Dipoldielektrikums die Aufhebung der Dipolorientierung bewirken, wodurch sie ebenfalls Energie abgeben müssen.

3. Es wird eine thermodynamische und eine atomistische Theorie der Wärmeeffekte in Dielektrika bei Feldänderungen entwickelt.

4. Es wird gezeigt, dass Debyes zwei verschiedene Verfahren zur Ableitung einer Formel für den Ionenaktivitätskoeffizienten zu ein und derselben Formel führen, wenn man den richtigen Wert für die Verdünnungswärme anwendet.

5. Ein Vergleich mit vorliegenden experimentellen Daten zeigt, dass die für die Verdünnungswärme aufgestellte Formel nicht gilt bei den Konzentrationen, die bei Messungen von Verdünnungswärmen bisher angewandt worden sind. Die Messungen scheinen aber mit der Brauchbarkeit der Formel in 0·01 mol. Lösung nicht unvereinbar zu sein.

Über die Chlortensionen von Metallchloriden und die chemischen Konstanten des Chlors.

Von

Karl Jellinek und **Robert Uloth.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 11. 25.)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gleichgewichte der fundamentalen Reaktion: $Me + Cl_2 \rightleftarrows MeCl_2$ untersucht. Befinden sich das Metall bzw. das Metallchlorid im kondensierten (festen oder flüssigen) Zustand, während das Chlor die Gasphase bildet, so gehört nach der Phasenregel, da wir es mit zwei Bestandteilen (Me und Cl_2) und drei Phasen (zwei kondensierten und einer gasförmigen) zu tun haben, zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Chlordruck. Da das Chlor aber nach der Reaktion: $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$ dissoziiert ist, so ist aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Chlordissoziation und der Anwendung der Phasenregel auf das Metallchloridgleichgewicht ersichtlich, dass zu jeder Temperatur im Gleichgewicht sowohl ein ganz bestimmter Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen wie einatomigen Chlors gehört.

I. Experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors.

Bei sehr edlen Metallen, z. B. Au, bei denen schon bei niedrigen Temperaturen hohe Chlordrucke auftreten, kann man diese Gleichgewichtsdrucke direkt manometrisch bestimmen [F. Meyer[1]), F. Ephraim[2])]. Von den so erhaltenen Zahlenwerten bei $AuCl$ wird noch weiter unten die Rede sein. Bei weniger edlen Metallen kann man die EMK von Ketten messen, bei denen eine Metallelektrode und eine Chlorelektrode von 1 Atm. Druck in eine gesättigte wässerige Lösung des Metallchlorides tauchen. Ist das Metall z. B. zweiwertig und nennt man die gemessene EMK π, so ist die bei Bildung eines Moles festen Metallchlorides zu gewinnende Arbeit auf elektrischem Wege

[1]) Compt. rend. **133**, 817 (1901).

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 241 (1919).

$2F\pi$ und auf dem Wege über den van 'ten Hoffschen Gleichgewichtskasten: $RT\ln\frac{1}{p_{Cl_2}}$, wo p_{Cl_2} der Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen Chlors ist. Aus der Gleichung $2F\pi = RT\ln\frac{1}{p_{Cl_2}}$ ist also der Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen Chlors berechenbar. Die genauesten Messungen solcher Metallchlorketten sind wohl von L. Wolff[1]) und J. N. Brönsted[2]) durchgeführt worden. Bei den Messungen an wässerigen Ketten ist man auf die Nähe der Zimmertemperatur beschränkt. Für höhere Temperaturen kann man die EMK von Ketten messen, bei denen eine Elektrode aus festem oder flüssigen Metall und eine von gasförmigem Chlor umspülte (Kohle)-Elektrode in Berührung mit dem geschmolzenen Metallchlorid stehen. Die Formel zur Berechnung der Chlorgleichgewichtsdrucke ist dieselbe wie bei den wässerigen Ketten. Derartige schwierige Messungen sind von R. Lorenz[3]) und seinen Schülern durchgeführt worden. Wir kommen auf die Zahlenwerte der wässerigen und Schmelzketten ebenfalls weiter unten zurück.

Man kann aber auch zur Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors einen indirekten, experimentell gut zugänglichen Weg wählen und die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride mit Wasserstoff, z. B. $2AgCl + H_2 \rightleftarrows 2Ag + 2HCl$, messen. Da in dem Gleichgewichtssystem drei Bestandteile (Ag, H und Cl), zwei kondensierte Phasen ($AgCl$ und Ag), sowie eine Gasphase vorhanden sind, so gehört zu jeder Temperatur und jedem Druck (z. B. 1 Atm.) eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Gasphase. Wendet man auf die Gasphase das Massenwirkungsgesetz an, so gilt: $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2} = K_1$. Kombiniert man dies mit dem gut bekannten Dissoziationsgleichgewicht von HCl: $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$ bzw. $\frac{p_{H_2}\cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} = K_2$, so erhält man den Chlorgleichgewichtsdruck: $p_{Cl_2} = \frac{K_2}{K_1}$.

Die Reduktionsgleichgewichte lassen sich wieder entweder statisch oder dynamisch messen. Eine statische Methode ist von

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913).

[3]) R. Lorenz und V. Czepinski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899); R. Lorenz und O. H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305 (1899); R. Lorenz und R. Suchy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 152 (1901); siehe auch R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, W. Knapp, Halle a. S. 1906.

A. H. Jouniaux[1]) beim $AgCl$ und von E. Berger und G. Crut[2]) beim $NiCl_2$ angewendet worden. Jouniaux brachte $AgCl$ in ein Glasgefäss, das er mit reinem, trockenen Wasserstoff von bekanntem Druck bei bekannter Temperatur füllte und zuschmolz. Nachdem das Reaktionsgemisch längere Zeit auf der Versuchstemperatur war, wurde es plötzlich abgekühlt und das Gasgemisch analysiert. Wir werden weiter unten auf die von Jouniaux gefundenen Zahlen eingehen; es ist aber von vornherein klar, dass bei der Abkühlung des ganzen Reaktionsgemisches von hohen Temperaturen auf Zimmertemperatur leicht Gleichgewichtsverschiebungen eintreten können, sowie dass bei kleinen HCl-Drucken die volumetrischen Analysen schwierig werden. Berger und Crut erhitzten $NiCl_2$ und H_2 in einem Quarzgefäss, das mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Gemessen wurden die Temperatur und der Druck des Reaktionsgemisches, sowie bald die Zusammensetzung der Gasphase auf analytischem Wege, bald die Volumvergrösserung der Gasphase ($2\,HCl$ aus H_2)[3]).

Auf die Zahlendaten von Berger und Crut werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Wir selbst haben eine dynamische Methode zur Bestimmung der Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride verwendet, die auch bei kleinen HCl-Drucken gut brauchbar ist. Diese Methode benötigt allerdings zur Feststellung eines einzigen Gleichgewichtes drei bis vier Versuche und wird für leicht flüchtige Chloride unbrauchbar.

a) Apparatur und Arbeitsweise[4]).

Die Gleichgewichte wurden fast ausschliesslich von der Wasserstoffseite, beim $AgCl$ jedoch von der HCl-Seite untersucht. Der Wasserstoff wurde aus Zn und HCl entwickelt. Er passierte zunächst die Kapillare eines Kapometers, an deren Enden ein mit Paraffinöl gefülltes Manometer lag. Mit dem geeichten Kapometer konnte die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs (etwa 1 bis 10 cm³/Min.) auf etwa 2% genau gemessen bzw. auf etwa 5% konstant gehalten werden. Es ist am zweckmässigsten, das Kapometer nur als Indikator für die momentane Strömungsgeschwindigkeit zu benutzen und den Wert

[1]) Compt. rend. **129**, 883 (1899); **132**, 1270 (1901); **136**, 1003 (1903); Journ. Chim. phys. **1**, 609 (1903).

[2]) Compt. rend. **173**, 977 (1921).

[3]) Die Apparatur ist von Berger und Crut nur sehr kurz angedeutet, so dass genaueres aus der Abhandlung nicht entnommen werden kann.

[4]) Die Apparatur war im wesentlichen dieselbe, wie sie von Jellinek und Zakowski verwendet wurde und Zeitschr. f. anorg. Chemie **142**, 5 (1924) abgebildet ist.

der durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit für die Dauer des Versuches aus der Summe der hindurchgegangenen, auf Normalbedingungen reduzierten Gasvolumina[1]) dividiert durch die Versuchsdauer zu berechnen. Der Wasserstoff passierte zur Reinigung eine Waschflasche mit $KMnO_4$ und zur Entfernung kleinster Sauerstoffmengen ein Rohr mit glühenden Kupferschnitzeln (Wasserbildung) und endlich zwecks Trocknung Röhren mit $CaCl_2$ bzw. P_2O_5.

Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfenlassen von konz. HCl in konz. H_2SO_4 mit Hilfe der ausgezeichneten von F. W. Küster und F. Abegg[2]) angegebenen Apparatur entwickelt. Nur wenn man konz. HCl in konz. H_2SO_4 fliessen lässt (nicht umgekehrt!), erhält man einen kontinuierlichen, ganz regelmässigen Strom von HCl, der ebenfalls ein Kapometer, sodann eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und ein Trockenrohr mit $CaCl_2$ passierte, um dann die gleiche Apparatur zu durchströmen, wie sie bei Verwendung von Wasserstoff vorhanden war.

Der verwendete elektrische Ofen bestand aus einem Cu-Rohr (30 cm lang, 35 mm Durchmesser), auf welches, in geeigneter Weise isoliert, Nickelchromdraht gewickelt war. Das Heizrohr war in Magnesia eingebettet. Die Temperatur wurde mittels eines Pt/Pt-Rh-Thermoelementes, das bei manchen Versuchen innerhalb, bei manchen ausserhalb des Reaktionsrohres in der Ofenmitte sich befand, und eines Millivoltmeters von Siemens & Halske gemessen. Das Thermoelement war durch die folgenden Fixpunkte geeicht worden: Schmelzpunkt von Pb (327°), Siedepunkt von Schwefel (444°), Schmelzpunkt von $NaCl$ (800°), Schmelzpunkt von Cu unter Luftabschluss (1083°). Die Enden des Thermoelementes befanden sich auf der gemessenen Zimmertemperatur; ihre Differenz gegen die Temperatur der Enden bei den Eichversuchen, die stets sehr geringfügig war (höchstens $\pm$ 2°), wurde bei Feststellung der Temperatur stets berücksichtigt. Die Temperaturangaben sind auf 0·5% genau.

Der Wasserstoff oder Chlorwasserstoff passierte ein im Ofen liegendes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase. Die beiden Enden des Rohres waren durch Füllröhren aus hartgebranntem Porzellan ausgefüllt, welche die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den Zonen variabler Temperatur beträchtlich erhöhten. Die Mitte des Reaktionsrohres wurde durch ein Porzellanschiffchen (10 cm lang) eingenommen, welches etwa 8—10 g der zu untersuchenden Metallchloride aufnehmen

[1]) Bei der Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit sind die Volumina H_2 und $\frac{HCl}{2}$ zu addieren und durch die Versuchsdauer zu dividieren.

[2]) Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1, 89 (1906).

konnte. Wenn etwas von den kondensierten Phasen in die Abströmungszone hinübersublimierte, dann konnte möglicherweise eine Gleichgewichtsverschiebung nach tieferen Temperaturen hin eintreten. Auf Abwesenheit solcher Sublimation wurde stets sorgfältig geachtet. An das Heizrohr war mit Schliff ein Dreiweghahn angesetzt, der entweder zu einer Waschflasche mit Natronlauge oder zu einem Absorptionsgefäss bzw. einem mit Wasser gefüllten Messkolben führte. In dem Absorptionsgefäss befand sich eine bekannte Menge $^1/_{10}$ norm. $NaOH$, welche die HCl zurückhielt und nach Schluss des Versuches mit $^1/_{10}$ norm. HCl zurücktitriert wurde (Methylorange). In dem Messkolben wurde der Wasserstoff über Wasser aufgefangen. Es wurden stets runde Mengen Wasserstoff gemessen, z. B. 100 cm³ oder 50 cm³ usw., die dann auf Normalbedingungen reduziert wurden.

Da das Volumen des toten Raumes vom Dreiweghahn bis zur Flüssigkeit des Absorptionsgefässes nur etwa 1 cm³ betrug und meistens 250 bis 100 cm³ Wasserstoff aufgefangen wurden, so betrug der Fehler in den meisten Fällen höchstens 1%.

Gemessen wurden also die Versuchsdauer (meistens etwa $^1/_2$ Stunde auf 2% genau), die Temperatur (0·5% genau), der Druck (Barometerstand), stets nahezu 1 Atm. (Abweichungen höchstens 1%), die Menge der HCl (Genauigkeit in den meisten Fällen 0·2%) und die Menge des Wasserstoffs (Genauigkeit in den meisten Fällen 1%).

Um die Zusammensetzung des Gasgemisches für das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur und 1 Atm. Gesamtdruck zu erhalten, muss man den Versuch bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchführen und auf unendlich kleine Strömungsgeschwindigkeit extrapolieren. Je langsamer man z. B. den Wasserstoff über das Metallchlorid, z. B. $NiCl_2$ strömen lässt, um so näher kommt die auf der Ausströmungsseite liegende Partie des kondensierten Reaktionsgemisches in ihrem Oberflächenverhältnis dem Gleichgewichtszustand[1]) und dasselbe gilt dann für die Zusammensetzung des abziehenden Gasgemisches.

[1]) Bei der heterogenen Reaktion: $NiCl_2 + H_2 \rightleftarrows Ni + 2\,HCl$ z. B. wird offenbar die Geschwindigkeit v_1 der Reduktion des $NiCl_2$ gegeben sein durch: $v_1 = k_1 \cdot p_{H_2} \cdot O_{NiCl_2}$, wo k_1 ein Proportionalitätsfaktor und O_{NiCl_2} die Oberfläche des festen $NiCl_2$ bedeutet. Andererseits wird die Bildungsgeschwindigkeit v_2 des $NiCl_2$ gegeben sein durch: $v_2 = k_2 \cdot p^2_{HCl} \cdot O_{Ni}$. Im Gleichgewicht wird gelten:

$$\frac{O_{NiCl_2}}{O_{Ni}} = \frac{k_2 \cdot p^2_{HCl}}{k_1 \cdot p_{H_2}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{K_1} = \text{const.},$$

wobei K_1 die auf S. 162 eingeführte Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist. Es muss sich also im Gleichgewicht automatisch ein konstantes Oberflächenverhältnis der Bodenkörper einstellen.

Tabelle 1[1]. *NiCl.*

t	HCl ccm	H_2 ccm	Strömungsgeschwindigkeit ccm/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$
300	5·2	229·5	10·5	2·3
	9·05	229·2	5·7	3·95
	4·4	91·75	3·1	4·8
	4·6	92·3	2·0	5·0
			0	**5·3** (extrapol.)
350	36·6	232·6	12·6	15·7
	41·5	230·1	8·1	18·3
	19·6	91·7	2·0	21·2
			0	**22·1** (extrapol.)
450	239·6	229·6	10·0	104
	106·3	92·3	6·1	115
	109·9	91·2	4·4	121
			0	**130** (extrapol.)

In Tabelle 1 sind die Zahlendaten verzeichnet, aus welchen für das $NiCl_2$ bei 300° C und 1 Atm. Druck der Quotient $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$ extrapoliert wurde. Die Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit

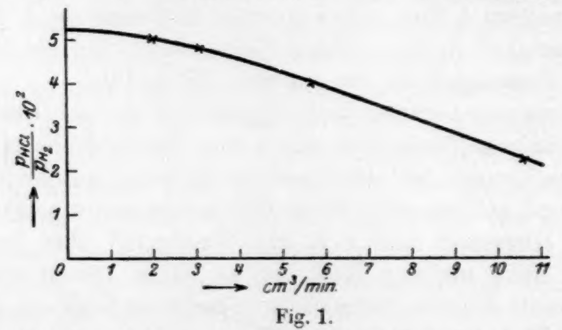


Fig. 1.

0 cm³/Min. ist graphisch vorgenommen worden und aus Fig. 1 ersichtlich. Sie ist bei obigen Versuchen (300° C) auf 2 % genau, bei 350° ebenfalls auf 2 % genau, bei 450° C auf 4 % genau[2].

[1] In den Tabellen sind die cm³ HCl und H_2 stets für Normalbedingungen angegeben.

[2] Vergleichbar sind im allgemeinen nur die Versuche bei ein und derselben Temperatur. Bei verschiedenen Temperaturen sind als kondensierte Phasen im allgemeinen neue Füllungen des Schiffchens verwendet worden. Würde man die gleiche Füllung von gleicher Grösse und gleicher Oberflächenbeschaffenheit bei verschiedenen Temperaturen verwenden, so sollten die Fig. 1 entsprechenden Kurven bei höheren Temperaturen immer flacher verlaufen. Da aber bei den verschiedenen Temperaturen verschiedene Füllungen von im allgemeinen verschiedener Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächengrösse Verwendung fanden, braucht obige Forderung nicht erfüllt zu sein.

Dass die dynamische Methode mit der statischen Methode übereinstimmt, ist aus den Reduktionsversuchen mit $NiCl_2$ zu ersehen, die von uns dynamisch und von Berger und Crut statisch durchgeführt wurden.

Bezeichnen wir das Verhältnis $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ mit a, so folgt aus:

$p_{HCl} + p_{H_2} = 1$ für die Konstante K_1: $K_1 = \frac{p_{H_2}}{p^2_{HCl}} = \frac{1+a}{a^2}$.

Unsere Werte von K_1 für $NiCl_2$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Beobachter: Jellinek und Uloth.

t	p Gesamtdruck Atm.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$	$K_1 = \frac{p_{H_2}}{p^2_{HCl}}$	$\log K_1$
300	1	5·3	375	2·574
350	1	22·1	25·0	1·398
450	1	130·0	1·36	0·136

Die Werte von Berger und Crut sind in Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3. Beobachter: Berger und Crut.

t	p Atm.	a Volumprozent HCl	$K_1 = \frac{p_{H_2}}{p^2_{HCl}}$	$\log K_1$
310	0·117	18·5	204·2?	2·310?
	0·460	11·6	142·7	2·155
	0·750	8·9	153·5	2·186
	0·949	7·8	159·7	2·203
				Mittel: 2·214
340	0·102	39·7	37·52	1·574
	0·237	25·2	49·82	1·697
	0·853	15·6	40·67	1·609
	0·946	14·6	42·33	1·627
				Mittel: 1·627
395	0·153	65·5	5·273	0·722
	0·365	47·7	6·307	0·800
	0·674	37·9	6·419	0·808
	0·882	34·2	6·379	0·805
				Mittel: 0·784
445	0·395	74·4	1·171	0·0688
	0·488	71·0	1·179	0·0717
	0·499	72·2	1·069	0·0289
	0·961	60·4	1·130	0·0531
				Mittel: 0·0556

Die von **Berger** und **Crut** nicht berechnete Gleichgewichtskonstante K_1 in Tabelle 3 wird aus den Volumprozenten α von HCl und dem Gesamtdruck p nach der Formel $K_1 = \frac{100\,(1-\alpha)}{\alpha^2 p}$ erhalten. Man erkennt, dass die Gleichgewichtskonstanten von Berger und Crut bei derselben Temperatur mit variablem Druck nicht unbeträchtlich schwanken.

Fig. 2 zeigt die Mittelwerte von $\log K_1$ von Berger und Crut in Abhängigkeit von der Temperatur, ebenso wie unsere Werte der Tabelle 2.

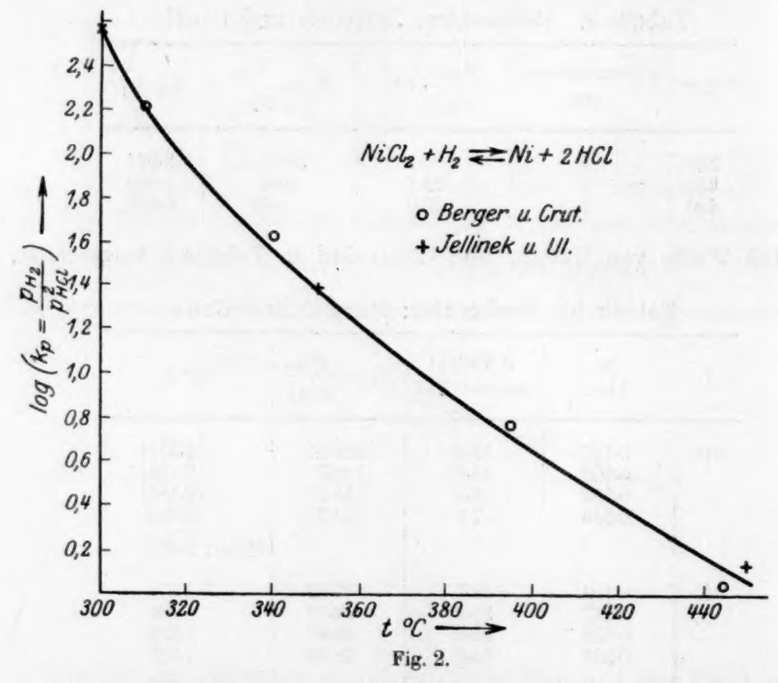


Fig. 2.

Unsere Zahlenwerte lassen sich mit den ungenaueren Werten von Berger und Crut innerhalb der Versuchsfehler zu einer glatten Kurve vereinigen. Nur bei der höchsten Temperatur liegen Abweichungen vor, welche die Versuchsfehler ein wenig zu übersteigen scheinen.

b) Experimentelle Daten für die Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride.

Im folgenden sind nun die experimentellen Daten mitgeteilt, wie sie für die verschiedenen Metallchloride ermittelt wurden. Es sei gleich

im voraus bemerkt, dass in allen Fällen zwei verschiedene Bodenkörper (Metall und Metallchlorid) vorliegen, welche nach allem, was bekannt ist, sich weder im festen noch im geschmolzenen Zustand ineinander in praktisch merklichem Grade zu lösen vermögen.

AgCl. Das Chlorsilber wurde durch Fällung einer analysenreinen $AgNO_3$-Lösung mit verdünnter HCl in der Wärme gewonnen und sorgfältig ausgewaschen. Der abgesaugte Niederschlag wurde 2 Stunden im Trockenschrank bei 150° C getrocknet.

Tabelle 4[1]. *AgCl.* Beobachter: Jellinek und Uloth.

t	HCl cm³	H_2 cm³	Strömungsgeschwindigkeit cm³/Min.	$\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}} \cdot 10^2$	$K_1 = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2}\right) \cdot 10^3$
540	491	5·5	9·1	1·12	
540	581	9·35	6·1	1·60	
			0	2·0 (extrapol.)	20·4
640	809	9·23	11·8	1·14	
640	399	4·21	4·1	1·06	
			0	1·10 (extrapol.)	11·1

Die $AgCl$-Versuche wurden derart durchgeführt, dass über ein Gemenge von je 6 g $AgCl$ und 6 g, aus $AgCl$ durch Reduktion erhaltenem, feinen Ag-Pulver HCl-Gas geleitet wurde[2]. Die aufgefangenen Wasserstoffvolumina sind in dem einzigen Fall des $AgCl$, als eines besonders edlen Metallchlorides im Verhältnis zu den HCl-Volumina sehr klein. Wir verwendeten in diesem Falle zum Auffangen des Wasserstoffs statt der Messkolben graduierte Reagenzgläser. Der schädliche Raum des bei diesen Versuchen verwendeten Absorptionsgefässes war in diesem Falle kleiner als bei den anderen Metallchloriden. Ausserdem wurde mit dem Auffangen des Wasserstoffs erst angefangen, nachdem der grösste Teil der Luft aus dem schädlichen Raum durch HCl ausgespült war. Der Fehler in der Messung der kleinen Wasserstoffvolumina dürfte 5% kaum übersteigen[3].

---

[1] Bei Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wird zu v_{HCl} addiert $2 v_{H_2}$ und durch die Versuchsdauer dividiert.

[2] Schickt man über $AgCl$ reinen Wasserstoff, so muss sich dieser fast vollständig in HCl bei Erreichung des Gleichgewichtes verwandeln. Es treten dann offenbar infolge Krustenbildung leicht Reaktionshemmungen ein, was bei obigen Versuchen, in denen sich nur wenig H_2 aus HCl zu bilden hat, nicht der Fall ist.

[3] Trägt man sich die beiden Werte von $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}}$ für 540° in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit graphisch auf, so zeigt die gerade Verbindungslinie noch eine

Die dynamisch gewonnenen Werte von K_1 lassen sich nun mit den statischen Daten von Jouniaux[1]) für $AgCl$ vergleichen. Jouniaux hat bei der absoluten Zimmertemperatur Θ, die nicht näher angegeben ist und die wir zu 291 annehmen, über $AgCl$ Wasserstoff vom Druck π Atm. in ein Glasgefäss eingefüllt, abgeschmolzen, auf die absolute

Tabelle 5. *AgCl.* Beobachter: Jouniaux.

t	π Atm.	α Volumprozent HCl in Bruchteilen des Gesamtvolumens	$\left(K_1 = \frac{p_{H_2}}{p_{HCl}^2}\right) \cdot 10^3$
540	0·500	0·918	47·4
540	0·342	0·923	50·9
540	0·211	0·942	58·7
540	0·079	0·950	131·8
640	0·500	0·940	22·9
640	0·342	0·946	29·6
640	0·211	0·957	37·0
640	0·079	0·975	54·4

Temperatur T bis zur Erreichung des Gleichgewichtes mehrere Stunden erhitzt und nach rascher Abkühlung den Wert α des gebildeten Volumens HCl in Bruchteilen des gesamten Gasvolumens bestimmt. Es gilt dann: $K_1 = \frac{(2-\alpha)\,(1-\alpha)}{2\,\alpha^2}\,\frac{\Theta}{T}\,\frac{1}{\pi}$.

Wie man aus Tabelle 5 erkennt, ist die Konstante K_1 des Massenwirkungsgesetzes bei den Versuchen von Jouniaux mit variablem Druck nicht unveränderlich, sondern sie wächst mit sinkendem Druck stark an. Dieser systematische Fehler kommt vielleicht daher, dass bei der Abkühlung des Reaktionsgemisches eine Gleichgewichtsverschiebung eintritt. Diese wirkt dann so, dass H_2 sich bildet. Diese Verschiebung fällt offenbar um so mehr ins Gewicht, je geringer die H_2-

beträchtliche Neigung gegen die Geschwindigkeitsachse (Abszissenachse). Verlängert man die Verbindungslinie bis zum Schneiden der Ordinatenachse, so erhält man den Wert $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$. Zwischen dem grösstmöglichen Wert $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ und dem unmöglich kleinen Wert $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ muss der richtige Wert liegen. Wir nehmen für $\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}}$ $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$, welcher Wert weiter unten aus Daten an Schmelzketten bestätigt wird. Er ist mindestens auf 20% sicher. Bei 640° ist der Wert bei der kleineren Strömungsgeschwindigkeit etwas kleiner als bei der grösseren. Offenbar ist bei der höheren Temperatur das Gleichgewicht bei beiden Strömungsgeschwindigkeiten nahezu erreicht. Es wird deshalb der Mittelwert als Gleichgewichtswert genommen. Er wird auf etwa 5% genau sein.

[1]) Journ. Chim. phys. **1**, 615 (1908).

Menge in der Gleichgewichtsmischung ist, d. h. je kleiner der Gesamtdruck ist. Vielleicht wird auch HCl vom Glas adsorbiert oder reagiert auch HCl mit dem Glase. Extrapoliert man die K-Werte graphisch auf 1 Atm. Druck, so kommt man bei $T = 813$ auf $K_1 =$ etwa $37 \cdot 10^{-3}$, während wir $25 \cdot 10^{-3}$ finden und bei $T = 913$ auf $K_1 = 11 \cdot 10^{-3}$, welchen Wert wir auch dynamisch gefunden haben.

Cu_2Cl_2. Das verwendete Cuprochlorid war ein analysenreines Mercksches Präparat, das im Ofen im H_2-Strom bei tieferer Temperatur vollständig entwässert wurde. Die Zahlendaten sind in Tabelle 6 verzeichnet. Das Cu_2Cl_2 wurde zu rosenrotem Cu reduziert[1]), eine geringe Sublimation von Cu_2Cl_2 in kältere Ofenpartien trat ein[2]).

Tabelle 6. Cu_2Cl_2.

t	HCl cm³	H_2 cm³	Strömungsgeschwindigkeit cm³/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$
447	47·0	220·2	10·2	0·21
447	68·5	220·5	6·5	0·32
447	34·5	88·5	4·4	0·38
			0	0·45 (extrapol.)
500	131·5	220·4	11·0	0·65
500	112·3	88·3	6·9	1·27
500	138·2	88·3	3·8	1·57
			0	1·70 (extrapol.)

$NiCl_2$. Eine verdünnte Lösung von $NiSO_4$ (Kahlbaum), das insbesondere Co-frei war, wurde in der Wärme mit Na_2CO_3 gefällt, der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, mit konz. HCl mehrere Male abgeraucht und im Wasserstoffstrom bei 250° C getrocknet. Das grüne $NiCl_2$ wurde zu fein verteiltem schwarzen Ni reduziert. Die Zahlendaten sind bereits in der Tabelle 1 mitgeteilt.

$CoCl_2$. Eine Lösung von analysenreinem $Co(NO_3)_2$ (Kahlbaum), die insbesondere frei von Ni war, wurde mit Na_2CO_3 gefällt und, wie bei $NiCl_2$ beschrieben, behandelt. Das rotviolette $CoCl_2$ ergab bei den

[1]) Um jede Spur $CuCl_2$ zu entfernen, wurde erst längere Zeit H_2 über das erhitzte Präparat geleitet, bevor der Versuch begann.

[2]) Bei 447° ergibt die lineare Extrapolation den maximalen Wert von $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ 0·51, während der kleinste Wert 0·38 ist. Wir haben den Mittelwert 0·45 genommen (Genauigkeit 15%). Bei 500° ist der extrapolierte Wert auf 5% genau.

Reduktionsversuchen fein verteiltes schwarzes *Co*. Die Zahlendaten sind aus Tabelle 7 ersichtlich[1]).

Tabelle 7. $CoCl_2$.

t	HCl cm³	H_2 cm³	Strömungs-geschwindigkeit cm³/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$
400	24·3	225·7	12·0	0·108
400	25·5	225·7	7·5	0·113
400	9·54	90·1	4·1	0·106
			0	**0·110** (extrapol.)
500	153	225·6	13·1	0·678
500	176	220·3	7·0	0·800
500	66·7	88·2	3·8	0·757
			0	**0·800** (extrapol.)
600	464	222·3	10·8	2·09
600	284·5	91·0	6·9	3.13
600	347·4	91·1	4·0	3·81
			0	**4·40** (extrapol.)

$PbCl_2$. Das Bleichlorid wurde durch Fällen einer Lösung von analysenreinem $Pb(NO_3)_2$ mit verdünnter HCl gewonnen. Der Niederschlag wurde gut gewaschen, abgesaugt und im Trockenschrank 2 Stunden bei 150° C getrocknet. Das bei der Reduktion auftretende fein verteilte Blei ist schwarz gefärbt. Die Zahlendaten gibt Tabelle 8[2]).

$CdCl_2$. Das analysenreine $CdCl_2$ (Kahlbaum) wurde im Wasserstoffstrom entwässert und dann bei höherer Temperatur durch Wasserstoff teilweise zu fein verteiltem schwarzen *Cd* reduziert. Es sublimierte sowohl $CdCl_2$ als auch etwas *Cd* in die Abkühlungszone. Infolgedessen trat hier bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit ein kleinerer HCl-Wert als bei grösserer Strömungsgeschwindigkeit auf, indem sich das Gleichgewicht etwas nach Seite der tieferen Temperatur verschob. Für unendlich kleine Strömungsgeschwindigkeit wurde der Mittelwert von $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ über die gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten

[1]) Bei 400 und 500° C sind die Gleichgewichte bei den geringeren Strömungsgeschwindigkeiten offenbar erreicht. Sie sind auf mindestens 5% sicher. Bei 600° ist die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar infolge Änderung der Oberflächenbeschaffenheit oder verschiedener Oberflächengrösse der Füllung wieder geringer geworden. Der extrapolierte Wert ist auf 5% sicher.

[2]) Bei 560° muss der extrapolierte Wert zwischen 7·8 und $8·2 \cdot 10^{-2}$ liegen. Der angenommene Wert $8·0 \cdot 10^{-2}$ ist auf 2·5% unsicher. Bei 650° ist die Extrapolation des Wertes $2·0 \cdot 10^{-1}$ auf 5%, bei 760° auf 2% sicher.

Tabelle 8. $PbCl_2$.

t	HCl cm³	H_2 cm³	Strömungsgeschwindigkeit cm³/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^2$
560	2·50	90·6	7·7	2·8
560	5·73	90·7	4·1	6·3
560	6·65	89·3	1·9	7·5
			0	8·0 (extrapol.)
650	12·0	92·3	9·4	13·0
650	36·6	225·6	8·2	16·2
650	38·1	224·4	7·6	16·9
650	43·1	221·8	4·0	19·4
			0	20·0 (extrapol.)
760	97·2	225·5	9·1	43·1
760	46·6	92·7	6·5	50·2
760	52·6	92·4	3·4	55·5
			0	57·0 (extrapol.)

genommen. Bei den kleinen HCl-Konzentrationen wurde im Absorptionsgefäss nur Wasser vorgelegt und die absorbierte HCl mit $^1/_{100}$ norm. $NaOH$ titriert. Der Wert $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ dürfte auf 30% richtig sein.

Tabelle 9. $CdCl_2$.

t	HCl cm³	H_2 cm³	Strömungsgeschwindigkeit cm³/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^3$
550	1·66	223·5	11·3	7·44
550	0·23	223·5	6·6	5·51
550	0.35	89·9	3·75	3·90
			0	5·7 (extrapol.)

$MnCl_2$. Mercksches analysenreines $MnCl_2$ wurde im Wasserstoffstrom entwässert und bei höheren Temperaturen reduziert. Das entstehende fein verteilte schwarze Mangan war deutlich zu sehen. Wegen der kleinen HCl-Drucke wurde im Absorptionsgefäss nur reines Wasser vorgelegt und die gebildete HCl mit $^1/_{100}$ norm. $NaOH$ titriert. Der Wert $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ dürfte auf 5% richtig sein.

Tabelle 10. $MnCl_2$.

t	HCl cm³	H_2 cm³	Strömungsgeschwindigkeit cm³/Min.	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}} \cdot 10^3$
700	0·47	223·3	10·2	2·11
700	0·47	223·1	6·2	2·11
700	0·18	89·3	4·3	2·02
			0	2·08 (extrapol.)

c) Berechnung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors aus den gefundenen Gleichgewichtsdaten.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors müssen nun, wie S. 162 auseinandergesetzt, die Dissoziationsgleichgewichte des Chlorwasserstoffs herangezogen werden. Für die Dissoziationskonstante des HCl hat W. Nernst[1]) aus der Bildungswärme von HCl bei Zimmertemperatur, den nach steigenden Potenzen von t entwickelten Molekularwärmen von H_2, Cl_2 und HCl, sowie einer den Versuchsdaten angepassten Integrationskonstanten die folgende Gleichung (Reaktionsisochore) aufgestellt[2]):

$$\log K_2 = \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} = -\frac{9554}{T} + 0{\cdot}553 \log T - 2{\cdot}42. \quad (1)$$

K. Wohl[3]) hat für dieselbe Reaktion eine etwas andere Formel aufgestellt, die auf neueren Ausdrücken für die Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer basiert. Dieser Ausdruck lautet:

$$\left.\begin{aligned} \log K_2 = \log \frac{p_{H_2} p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2} &= \int \frac{2 \cdot U}{2{\cdot}3\, R T^2} dT \\ &= -\frac{43900}{4{\cdot}571\, T} + \frac{F_{H_2} + F_{Cl_2} - 2 F_{HCl}}{4{\cdot}571\, T} - 0{\cdot}96, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

wo

$$F = T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT, \quad E = \int_0^T \frac{R \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} dT = R \frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)}$$

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 687 (1909).

2) Da die HCl-Dissoziation ohne Änderung der Molekülzahl verläuft, braucht zwischen K_c und K_p nicht unterschieden zu werden.

3) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 53 (1924).

und 0·96 eine den Versuchsdaten angepasste Integrationskonstante ist[1]). Die Formeln von Nernst und Wohl geben so gut wie identische Zahlenwerte, zumindest für die uns interessierenden Temperaturen, wie folgende Daten zeigen:

T	$\log K_2$ (Wohl)	$\log K_2$ (Nernst)
625	—16·20	—16·16
1851	— 5·81	— 5·77
2600	— 4·285	— 4·21

Wir haben mit der einfacher zu handhabenden Formel von Nernst gerechnet.

Die Formeln umfassen die EMK der Chlorknallgaskette für normale Säurekonzentration $E = 1·3660$ Volt bei $T = 298$ [E. Müller[2])] und die von Vogel von Falckenstein[3]) und G. Lunge und E. Marmier[4]) von $T = 703$ bis $T = 923$ untersuchten Gleichgewichte des Deaconprozesses. Der Deaconprozess ergibt bekanntlich mit dem Gleichgewicht der Wasserdampfdissosiation, welche von W. Nernst und H. v. Wartenberg[5]) genau untersucht wurde, kombiniert das Gleichgewicht der HCl-Dissoziation. Der von L. Löwenstein[6]) bei $T = 1829$ gemessene Wert der HCl-Dissoziation kann hier nicht herangezogen werden, da nur ein einziger Versuch vorliegt und der Chlorpartialdruck wegen Reaktion des Cl_2 mit Pt nicht genügend genau bekannt ist.

Bei der Verwertung der EMK der Chlorknallgaskette braucht eine Dissoziation von H_2 oder Cl_2 in die Atome nicht berücksichtigt zu werden, da sie bei 1 Atm. und Zimmertemperatur keine Rolle spielt. Bei der von Nernst und v. Wartenberg aus Versuchen zwischen 1100° und 2000° C und 1 Atm. Druck aufgestellten Formel für die H_2O-Dissoziation spielt die Dissoziation von H_2 oder O_2 in die Atome ebenfalls noch keine Rolle. Wendet man diese Formel auf den Deacon-

---

1) Der Ausdruck für E stellt die Energie der Atomschwingungen der Reaktionsteilnehmer dar. Er ist für 2 Freiheitsgrade der Schwingungen berechnet. Für die Atomschwingungen des Cl_2-Moleküls, deren Energie rascher als nach der Einsteinfunktion wächst, nimmt Wohl 2·2 Freiheitsgrade an. Für Wasserstoff ist $\beta\nu = 5340$, für Chlor 902 und für HCl 3420.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 158 (1902).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 313 (1907).

4) Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 105 (1897).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 543 (1906).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 727 (1906).

prozess bei relativ niedriger Temperatur ($T = 700$ bis $T = 900$) an, bei denen die Cl_2-Dissoziation zu vernachlässigen ist, so bekommt man trotz des kleinen Wasserstoffpartialdruckes, also der dabei etwa möglichen H_2-Dissoziation richtige Zahlen für p_{H_2}, da aus den beträchtlichen, experimentell bestimmten H_2O- und O_2-Partialdrucken des Deaconprozesses bei Anwendung der Nernst-v. Wartenbergschen Formel eben nur der Partialdruck des zweiatomigen Wasserstoffs folgt, der mit den beträchtlichen experimentell bestimmten Partialdrucken von Cl_2 und HCl des Deaconprozesses kombiniert, die Konstante der HCl-Dissoziation richtig ergibt.

Tabelle 11.

Stoff	T	$\log\left(K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2}\right)$	$\log\left(\frac{1}{K_1} = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}}\right)$	$\log p_{Cl_2}$ Atm.	Bodenkörper	Beobachte
$AgCl$	813	− 12·570	+ 1·690	− 10·88	Ag f., $AgCl$ fl.	Jellinek u. U
	813	− 12·570	+ 1·430	− 11·14		Jouniaux
	913	− 11·246	+ 1·955	− 9·29		Jellinek u. U Jouniaux
Cu_2Cl_2	720	− 14·114	+ 0·145 − 1	− 14·97	Cu f., Cu_2Cl_2 fl.	Jellinek u. U
	773	− 13·183	+ 0·030	− 13·15		
$NiCl_2$	573	− 17·569	+ 0·426 − 3	− 20·14	Ni f., $NiCl_2$ f.	Jellinek u. U
	623	− 16·211	+ 0·602 − 2	− 17·61		
	723	− 14·054	+ 0·864 − 1	− 14·19		
	583	− 17·290	+ 0·786 − 3	− 19·50	Ni f., $NiCl_2$ f.	Berger u. C
	613	− 16·470	+ 0·373 − 2	− 18·10		
	668	− 15·170	+ 0·216 − 1	− 15·95		
	718	− 14·074	+ 0·944 − 1	− 14·13		
$CoCl_2$	673	− 15·052	+ 0·037 − 2	− 17·02	Co f., $CoCl_2$ f.	Jellinek u. U
	773	− 13·183	+ 0·551 − 1	− 13·63		
	873	− 11·738	+ 0·555	− 11·18		
$PbCl_2$	833	− 12·275	+ 0·773 − 3	− 14·50	Pb fl., $PbCl_2$ fl.	Jellinek u. U
	923	− 11·131	+ 0·523 − 2	− 12·61		
	1033	− 10·002	+ 0·316 − 1	− 10·69		
$CdCl_2$	823	− 12·425	+ 0·502 − 5	− 16·92	Cd fl., $CdCl_2$ f.	Jellinek u. U
$MnCl_2$	973	− 10·586	+ 0·635 − 6	− 15·95	Mn f., $MnCl_2$ fl.	Jellinek u. U

In Tabelle 11 sind nun die dekadischen Logarithmen des Gleichgewichtsdruckes vom zweiatomigen Chlor berechnet nach der Formel:

$$\log p_{Cl_2} = \log\left(K_2 \cdot \frac{1}{K_1}\right),$$

wo $K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2}$ die nach der Nernstschen Formel berechnete Kon-

stante der HCl-Dissoziation und $\frac{1}{K_1} = \frac{a^2}{1+a}$ ist, wenn $a = \frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ für 1 Atm. Druck ist[1]).

Wir können nunmehr bei $AgCl$, $PbCl_2$ und $CdCl_2$ die aus den Reduktionsgleichgewichten gefundenen Gleichgewichtsdrucke p_{Cl_2} mit den aus den EMK von Schmelzketten folgenden vergleichen. Zwischen p_{Cl_2} und der EMK π der Kette in Volt besteht für den Fall, dass das Chlor unter 1 Atm. Druck steht, die Beziehung:

$$2 \cdot 23046\, \pi = -4{\cdot}571\, T \log p_{Cl_2}.$$

---

[1]) Der Fehler von $\log p_{Cl_2}$, der sich aus den Fehlern von $\log K_2$ und $\log \frac{1}{K_1}$ zusammensetzt, lässt sich etwa folgendermassen schätzen. K_2 hängt mit der EMK der Chlorknallgaskette π nach der Gleichung:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0001983 \cdot T}{2} \left(2 \log \frac{p}{p'} - \log K_2\right) \quad \text{oder} \quad \log K_2 = 2 \log \frac{p}{p'} - \frac{\pi}{0{\cdot}03}$$

zusammen, in der p den gleichen Druck von H_2 und Cl_2 und p' den des HCl bedeutet. E. Müller hat $\pi = 1{\cdot}3660$ Volt bei $T = 298$ beobachtet, während nach Gahl $p = 750$ mm und $p' = 2{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$ mm war. π ist mindestens auf 1 Millivolt sicher und p' mindestens auf 10%. (Siehe W. Nernst, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1909, S. 265.) Der Ausdruck $2 \log \frac{p}{p'}$ ist also um 0·05 und der Ausdruck $\frac{\pi}{0.03}$ um 0·03 unsicher, daher der aus der EMK der Chlorknallgaskette berechnete $\log K$ um $\sqrt{(0{\cdot}05)^2 + (0{\cdot}03)^2} = 0{\cdot}06$ unsicher. Da weiter der Nernstsche Ausdruck S. 174 die gefundene EMK auf 1 Millivolt genau wiedergibt, könnte der Fehler des aus diesem Ausdruck berechneten $\log K_2$ bis $\pm 0{\cdot}07$ bei Zimmertemperatur betragen. Bei höheren Temperaturen $T = 700$ bis $T = 900$ ist $\log K_2$ mit der Konstante K' des Deaconprozesses und dem Dissoziationsgrad γ des Wasserdampfes bei 1 Atm. durch die Gleichung verknüpft: $\log K' = 2 \log K_2 - 3 \log \gamma + \log 2$. Wir nehmen an, dass die direkt bestimmte Konstante K' des Deaconprozesses im Verhältnis zu den indirekt bestimmten Grössen K_2 und γ der HCl- und H_2O-Dissoziation fehlerfrei sei. Die aus K_2 mittels des Nernstschen Ausdrucks S. 174 und aus γ mittels der Nernst-Wartenbergschen Formel [Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 543 (1906)] berechneten Werte von $\log K'$ weichen von den direkt beobachteten im Mittel um 0·2 ab. Der maximale Fehler von $\log K_2$ zwischen $T = 700$ bis $T = 900$ ist daher $\pm 0{\cdot}1$, wahrscheinlich ist er aber noch kleiner, da auch γ nicht fehlerfrei ist.

Der Fehler von $\log \left(\frac{1}{K_1} = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}\right)$ wird, wenn wir T vorläufig (siehe später) als fehlerfrei ansehen, durch die Unsicherheit der Extrapolation von $\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$ auf die Strömungsgeschwindigkeit Null bedingt.

Wie Tabelle 12 lehrt, ist die Unsicherheit von $\log \frac{1}{K_1}$ in den meisten Fällen beträchtlich kleiner als 0·1, bei $AgCl$ (540°) und Cu_2Cl_2 (447°) ist sie 0·1 bzw. 0·11 und nur bei $CdCl_2$ (550°) ist sie 0·27.

Die Fehler von $\log p_{Cl_2} = \log \left(\frac{K_2}{K_1}\right)$ wird dann mit Ausnahme von $CdCl_2$ im

R. Lorenz und R. Suchy[1]), sowie R. Lorenz und V. Czepinski[2]) haben die EMK von Ketten gemessen, bei denen eine Silberelektrode und eine mit Cl_2 umspülte Kohleelektrode in geschmolzenes $AgCl$ tauchten; sie fanden für $T = 813$ den Wert $\pi = 0{\cdot}890$ Volt, bzw. 0·886 Volt, woraus wir den Mittelwert 0·888 Volt nehmen und für $T = 913$ den Wert $\pi = 0{\cdot}856$ Volt, bzw. 0·860 Volt, woraus der Mittelwert 0·858 Volt folgt. R. Lorenz und O. H. Weber[3]) haben die EMK von Ketten gemessen, bei denen geschmolzenes Blei von einer Schmelze von $PbCl_2$ überschichtet war und eine Chlorkohlenanode in die Schmelze tauchte. Weiter haben noch Lorenz und Weber[4]) analoge Ketten mit geschmolzenem $CdCl_2$ gemessen, für welche sich aus dem im Temperaturbereich von $t = 590^\circ$ bis $t = 778^\circ$ gemessenen Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dt} = -0{\cdot}000580$ Volt für $t = 560$ (Schmelzpunkt des

Mittel nicht grösser sein als $\sqrt{(0{\cdot}1)^2 + (0{\cdot}1)^2} = 0{\cdot}14$, er wird sogar in der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle 0·1 nicht übersteigen.

Tabelle 12.

Stoff	t	$\frac{p_{HCl}}{p_{H_2}}$	$\log\left(\frac{1}{K_1} = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}\right)$
$AgCl$	540	50 ± 10	$1{\cdot}690 \pm 0{\cdot}1$
	640	$90{\cdot}9 \pm 3{\cdot}3$	$1{\cdot}955 \pm 0{\cdot}016$
$PbCl_2$	560	$(8{\cdot}0 \pm 0{\cdot}2) \cdot 10^{-2}$	$(0{\cdot}773 \pm 0{\cdot}02) - 3$
	650	$(2{\cdot}0 \pm 0{\cdot}1) \cdot 10^{-1}$	$(0{\cdot}523 \pm 0{\cdot}04) - 2$
	760	$(5{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1) \cdot 10^{-1}$	$(0{\cdot}316 \pm 0{\cdot}012) - 1$
Cu_2Cl_2	447	$0{\cdot}45 \pm 0{\cdot}07$	$(0{\cdot}145 \pm 0{\cdot}11) - 1$
	500	$1{\cdot}70 \pm 0{\cdot}1$	$0{\cdot}030 \pm 0{\cdot}035$
$NiCl_2$	300	$(5{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1) \cdot 10^{-2}$	$(0{\cdot}426 \pm 0{\cdot}016) - 3$
	350	$(22{\cdot}1 \pm 0{\cdot}4) \cdot 10^{-2}$	$(0{\cdot}602 \pm 0{\cdot}014) - 2$
	450	$1{\cdot}30 \pm 0{\cdot}05$	$(0{\cdot}864 \pm 0{\cdot}024) - 1$
$CoCl_2$	400	$0{\cdot}110 \pm 0{\cdot}006$	$(0{\cdot}037 \pm 0{\cdot}04) - 2$
	500	$0{\cdot}80 \pm 0{\cdot}04$	$(0{\cdot}551 \pm 0{\cdot}035) - 1$
	600	$4{\cdot}4 \pm 0{\cdot}2$	$0{\cdot}555 \pm 0{\cdot}015$
$CdCl_2$	550	$(5{\cdot}7 \pm 1{\cdot}7) \cdot 10^{-3}$	$(0{\cdot}502 \pm 0{\cdot}27) - 5$
$MnCl_2$	700	$(2{\cdot}08 \pm 0{\cdot}1) \cdot 10^{-3}$	$(0{\cdot}635 \pm 0{\cdot}04) - 6$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 152 (1901); R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, S. 214.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899); R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 215.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305 (1899); R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 203.

[4]) Siehe Anmerkung 3 und R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 226.

$CdCl_2$) der Wert $\pi = 1{\cdot}385$ Volt und für $t = 550^{\circ}$ der Wert $\pi = 1{\cdot}391$ Volt berechnet. Ausserdem haben R. Lorenz und R. Suchy[1]) noch die EMK von Ketten mit geschmolzenem $ZnCl_2$ gemessen.

Tabelle 13. Vergleich von Cl_2-Gleichgewichtsdrucken aus Reduktionsversuchen und EMK von Schmelzketten.

Stoff	T	EMK π Volt	$\log p_{Cl_2}$ aus π Atm.	Beobachter	$\log p_{Cl_2}$ aus Reduktion Atm.	Beobachter
$AgCl$	813	0·888	— 11·01	R. Lorenz, R. Suchy u. V. Czepinski	— 10·88	Jellinek u. Uloth
	813	—	—		— 11·14	Jouniaux
	913	0·858	— 9·48		— 9·29	Jellinek u. Uloth
$PbCl_2$	833	1·250	— 15·10	R. Lorenz und O. H. Weber	— 14·50	Jellinek u. Uloth
	923	1·192	— 13·02		— 12·61	
	1033	1·136	— 11·09		— 10·69	
	1130	1·081	— 9·65		—	
$CdCl_2$	823	1·391	— 17·04	R. Lorenz und O. H. Weber	— 16·92	Jellinek u. Uloth
	923	1·331	— 14·54		—	—
	1023	1·280	— 12·62		—	—
$ZnCl_2$	703	1·661	— 23·82	R. Lorenz und O. H. Weber	—	—
	803	1·588	— 19·94		—	—
	903	1·513	— 16·90		—	—

Wie man aus Tabelle 13 erkennt, stimmen die aus den Reduktionsversuchen und aus den EMK der Schmelzketten ermittelten Gleichgewichtsdrucke (insbesondere bei $AgCl$ und $CdCl_2$) so gut überein, als man es für die ganz verschiedenen Messmethoden und in Anbetracht der möglichen Versuchsfehler nur erwarten kann.

Wir können das Versuchsmaterial für die p_{Cl_2}-Drucke der Chloride erweitern, wenn wir noch das direkt statisch-manometrisch gemessene $AuCl$ heranziehen und ferner die an verschiedenen wässerigen Metallchloridlösungen gemessenen EMK auswerten.

In Tabelle 14 (S. 184) sind die $\log p_{Cl_2}$ aus den von F. Meyer bzw. F. Ephraim gemessenen Daten für $AuCl$ berechnet.

d) Berechnung der Gleichgewichtsdrucke p_{Cl_2} aus den EMK wässeriger Ketten.

Wir wollen nun noch die EMK von Ketten auswerten, die aus einer Metall- und einer Chlorelektrode bestehen, die in eine wässerige Metallchloridlösung tauchen. Die wässerige Lösung muss an Metall-

[1]) Siehe S. 178, Anmerkung 1 und R. Lorenz, Elektrolyse, Bd. III, S. 223.

chlorid gesättigt sein; dann passiert beim Arbeiten der Kette nichts anderes, als dass Metall und Chlor verschwinden und festes Metallchlorid aus ihnen in reversibler Weise sich bildet.

AgCl. Für wasserfreies *AgCl* als Bodenkörper liegen sehr genaue Beobachtungen von L. Wolff[1]) vor, welche für $T = 295{\cdot}4$ die EMK = $1{\cdot}1301$ Volt und einen Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}000671$ Volt, d. h. z. B. für $T = 300$, $\pi = 1{\cdot}127$ Volt beobachtete. Daraus berechnen sich nach der Formel: $2 \cdot 23046 \cdot \pi = -4{\cdot}571 \cdot T \cdot \log p_{Cl_2}$ die Werte

T	$\log p_{Cl_2}$ Atm.
295·4	— 38·58
300	— 37·88

Hg₂Cl₂. Für wasserfreies Hg_2Cl_2 als Bodenkörper beobachtete ebenfalls L. Wolff[1]) bei $T = 298$ den Wert $\pi = 1{\cdot}0843$ und weiter einen Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT} = -0{\cdot}00100$ Volt. Daraus folgt[2]):

T	$\log p_{Cl_2}$ Atm.
298	— 36·69
300	— 36·37

PbCl₂. Von Brönsted[3]) wurde für die wasserfreies $PbCl_2$ als Bodenkörper enthaltende Kette *Ag* | gesättigt *AgCl*, gesättigt $PbCl_2$ | *Pb* die Formel $\pi = 0{\cdot}4917 - 0{\cdot}000165\, t$ festgestellt. Brönsted verwandte bei seinen Messungen einen mit *AgCl* überzogenen *Ag*-Draht (nach Hans Jahn). Für $T = 290$ folgt dann $\pi = 0{\cdot}4889$ Volt. Es ergibt sich also:

$Ag \mid AgCl,\ PbCl_2 \mid Pb$	0·4889 Volt	$T = 290$
$Ag \mid AgCl \mid Cl_2$: 1·1301 + 0·0036 =	1·1337 „	$T = 290$
$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$	1·6226 Volt	$T = 290$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

[2]) Die EMK der Kette *Ag* | gesättigt *AgCl* | Cl_2 ergibt sich auch gut aus *Hg* | gesättigt Hg_2Cl_2 | Cl_2 bei $T = 298$, $\pi = 1{\cdot}0843$ Volt und der von Brönsted [Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 481 (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 755 (1913)] mitgeteilten EMK für *Ag* | *AgCl* gesättigt, 0·1 *KCl*, gesättigt Hg_2Cl_2 | *Hg*, nämlich $\pi = 0{\cdot}0365 + 0{\cdot}000362\, t$ Volt, woraus für $T = 298$, $\pi = 0{\cdot}0456$ Volt folgt. Durch Kombination beider EMK erhält man endlich für *Ag* | gesättigt *AgCl* | Cl_2 $\pi = 1{\cdot}0843 + 0{\cdot}0456 = 1{\cdot}1299$ Volt bei $T = 298$, während direkt 1·1283 Volt beobachtet wurde.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 668 (1906).

Aus der von Babinski[1]) gemessenen Kette $Hg \mid Hg_2Cl_2$ gesättigt, $PbCl_2$ gesättigt $\mid Pb$ $\pi = 0.5274 + 0.00018\,t$ folgt für $T = 290$ der Wert $\pi = 0.5305$ Volt. Somit wird weiter:

$Hg \mid Hg_2Cl_2, PbCl_2 \mid Pb$	0·5305 Volt	$T = 290$
$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Cl_2$	1·0923 „	$T = 290$
$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$	1·6228 Volt	$T = 290$

in vollkommener Übereinstimmung mit obigem Wert. Es ergibt sich daher für $T = 290$ der Wert $\log p_{Cl_2} = -56.43$ Atm.

Cu_2Cl_2. Brönsted[2]) hat für die Kette $Cu_xHg \mid Cu_2Cl_2$, wasserfrei, gesättigt, $NaCl$ gesättigt, Hg_2Cl_2 gesättigt $\mid Hg^+$ bei $T = 298$ den Wert $\pi = 0.1405$ Volt gemessen. Die Kupferelektrode war ein an Cu hochprozentiges Cu-Amalgam. Wenn wir sein Potential gleich dem des reinen Cu setzen, begehen wir keinesfalls einen grossen Fehler[3]). Wir erhalten so:

$Cu_xHg \mid Cu_2Cl_2, NaCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·1405 Volt	$T = 298$
$Cl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	1·0843 „	$T = 298$
$Cu \mid Cu_2Cl_2 \mid Cl_2$	1·2248 Volt	$T = 298$

und daher $\log p_{Cl_2} = -41.6$ Atm.

$NiCl_2$. Die EMK einer Kette

$-Ni \mid NiCl_2 \cdot 0.5$ mol. norm. $\mid KCl$ 1·0 norm. $\mid Hg_2Cl_2$ gesättigt $\mid Hg^+$

wurde von Schweitzer[4]) bei Zimmertemperatur zu 0·596 Volt bestimmt. Wie bei den folgenden Chloriden können wir auch bei $NiCl_2$ die gefundenen elektrochemischen Daten nur in angenäherter Weise verwerten. Die Lösung müsste für unsere Zwecke an $NiCl_2$ gesättigt sein. Bei Zimmertemperatur ist als Bodenkörper nur $NiCl_2 \,.\, 6\,H_2O$ möglich, also kein wasserfreies Chlorid. Die gesättigte Lösung hat bei Zimmertemperatur ein spez. Gewicht von etwa 1·50 (siehe Landolt-Börnstein) und enthält 39 Gewichtsprozent an wasserfreiem $NiCl_2$. Sie ist daher an $NiCl_2$ 4·5 mol. norm. Eine an $NiCl_2$ gesättigte Lösung würde daher bei Berücksichtigung der verschiedenen Dissoziationsgrade schätzungsweise eine um etwa $0.029 \log 5 =$ etwa 0·020 Volt kleinere EMK, d. h. 0·576 Volt aufweisen, da sie etwa fünfmal reicher an Ni^{++} sein dürfte. Andererseits würde die Cl^--Konzentration bei vollständiger Dissoziation von $NiCl_2$ und KCl neunmal grösser sein, wir schätzen

[1]) Diss., Leipzig 1906; siehe auch Brönsted, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 206 (1912).

[3]) Siehe auch R. Kremann, Elektrochemische Metallkunde S. 181. Berlin, Gebr. Bornträger 1921.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 607 (1909).

sie jedoch nur auf das 4·5 fache. Da im selben Masse die Konzentration an Hg^+ sinkt, so verkleinert sich die EMK um 0·058 log 4·5 = 0·038 Volt, d. h. sie ist nunmehr: 0·538 Volt. Wir erhalten somit:

$Ni \mid NiCl_2 . 6\,H_2O$ gesättigt $\mid Hg_2Cl_2$ gesättigt $\mid Hg$	0·538 Volt	$T = 298$
$Cl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	1·084 „	$T = 298$
$Ni \mid NiCl_2 . 6\,H_2O$ gesättigt $\mid Cl_2$	1·622 Volt	$T = 298$

Daher wird $\log p_{Cl_2} = -54·88$ Atm. Der Logarithmus von p_{Cl_2} dürfte auf 1·0 richtig sein.

$CoCl_2$. Die Kette

$$-Co \mid CoCl_2 . 0·5 \text{ mol. norm.} \mid KCl \text{ ges.} \mid KCl\ 1·0 \mid Hg_2Cl_2 \text{ ges.} \mid Hg^+$$

ist bei Zimmertemperatur von Schildbach[1]) zu 0·576 Volt gemessen worden. Eine an $CoCl_2 . 6\,H_2O$ gesättigte Lösung hat bei 20° C. 33 Gewichtsprozent wasserfreies $CoCl_2$, ein spez. Gewicht von etwa 1·50 und ist an $CoCl_2$ 3·8 mol. norm. Sie dürfte etwa viermal reicher an Co^{++} sein als eine 0·5 norm. $CoCl_2$-Lösung, also ist die EMK um 0·029 log 4 = 0·018 Volt zu verringern, d. h. nur mehr 0·558 Volt. Die Cl^- in der an $CoCl_2$ gesättigten Lösung dürfte etwa viermal grösser als in 1·0 norm. KCl, also die $[Hg^+]$ viermal kleiner sein und die EMK verkleinert sich um 0·058 log 4 = 0·036 Volt, sie wird also: 0·522 Volt.

Es wird somit:

$-Co \mid CoCl_2 . 6\,H_2O$ ges., Hg_2Cl_2 ges. $\mid Hg^+$	0·522 Volt	$T = 298$
$Cl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	1·084 „	$T = 298$
$Co \mid CoCl_2 . 6\,H_2O \mid Cl_2$	1·606 Volt	$T = 298$

Endlich bekommen wir für $\log p_{Cl_2} = -54·34$ Atm. Der Logarithmus von p_{Cl_2} dürfte auf 1·0 richtig sein.

$CdCl_2$. Für eine Kette

$$-Cd \mid 5·775 \text{ mol. norm. } CdCl_2 \mid AgCl \text{ fest} \mid Ag^+$$

fanden Biron und Afanasjew[2]) bei $T = 293$ den Wert 0·6743 Volt. Eine Lösung von 5·78 mol. norm. hat ein spez. Gewicht 1·826 bei 20° C und enthält 58 Gewichtsprozent wasserfreies $CdCl_2$. Sie ist an dem instabilen Bodenkörper $CdCl_2 . 1\,H_2O$ eben gesättigt. Man erhält so:

$Cd \mid CdCl_2 \cdot 1\,H_2O$ gesättigt, $AgCl \mid Ag$	0·6743 Volt	$T = 293$
$Cl_2 \mid AgCl \mid Ag$	1·1320 „	$T = 293$
$Cd \mid CdCl_2 . 1\,H_2O \mid Cl_2$	1·806 Volt	$T = 293$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 967 (1910).

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 1175—1182 (1909).

Weiter hat Öholm[1]) für die Kette:

$-Cd_{12\cdot5\%}Hg \mid CdCl_2 . 2\cdot5\, H_2O$ ges., $Hg_2Cl_2 \mid Hg+$ 0·6712 Volt bei $T = 298$

gefunden. Nun ist nach Bijl[2]) reines Cd noch um 0·050 Volt unedler als 12·5%iges Kadmiumamalgam. Es wird daher:

$Cd \mid CdCl_2 . 2\cdot5\, H_2O$ gesättigt, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$	0·7212 Volt	$T = 298$
$Cl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	1·0843 „	$T = 298$
$Cd \mid CdCl_2 . 2\cdot5\, H_2O$ gesättigt $\mid Cl_2$	1·8055 Volt	$T = 298$

was mit dem obigem Wert trotz des geänderten Bodenkörpers[3]) übereinstimmt. Für die mittlere Temperatur $T = 296$ ergibt $\pi = 1\cdot806$ Volt den $\log p_{Cl_2} = -61\cdot52$ Atm.

$MnCl_2$. Die Kette

$-Mn_xHg \mid MnCl_2 . 0\cdot5$ mol. n. $\mid$ indifferent. Elektrolyt $\mid KCl\, 1\cdot0$ n., $Hg_2Cl_2 \mid Hg+$

hat B. Neumann[4]) bei Zimmertemperatur zu 1·384 Volt gemessen. Welche Korrektur etwa wegen Verwendung des Amalgams statt des reinen Mn anzubringen ist, ist nicht bekannt. Eine an $MnCl_2 . 4\, H_2O$ gesättigte Lösung enthält bei 25° C 41 Gewichtsprozent wasserfreies $MnCl_2$, hat ein spez. Gewicht von 1·45 und ist an $MnCl_2$ 4·7 mol. norm. Die $[Mn^{++}]$ dürfte in der gesättigten Lösung etwa fünfmal grösser als in 0·5 mol. norm. sein, so dass die EMK um 0·029 log 5 = 0·020 Volt zu verkleinern ist, d. h. nur mehr 1·364 Volt beträgt. $[Cl^-]$ dürfte etwa fünfmal grösser, bzw. $[Hg^+]$ fünfmal kleiner als in 1 norm. KCl-Lösung sein, so dass die EMK noch um 0·058 log 5 = 0·040 Volt zu verkleinern ist, also 1·324 Volt beträgt. Es wird also:

$Mn \mid MnCl_2 . 4\, H_2O$ gesättigt, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$	1·324 Volt	$T = 298$
$Cl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	1·084 „	$T = 298$
$Mn \mid MnCl_2 . 4\, H_2O$ gesättigt $\mid Cl_2$	2·408 Volt	$T = 298$

Endlich bekommen wir für $\log p_{Cl_2} = -81\cdot5$ Atm.

e) Übersicht über die Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors.

In Tabelle 14 sind nun die Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors (und die des einatomigen, siehe weiter unten) zusammengestellt, wie sie durch Reduktionsversuche, Schmelzketten und wässerige Ketten gefunden worden sind. Wie man aus Tabelle 14 ersieht, sind bei

---

[1]) Act. Soc. Scient. Fenn. Nr. 31, 1912.

[2]) Siehe z. B. R. Kremann, Elektrochemische Metallkunde, S. 184.

[3]) Die Löslichkeit des instabilen Bodenkörpers $CdCl_2 \cdot 1\, H_2O$ ist nur sehr wenig von der des stabilen Bodenkörpers $CdCl_2 \cdot 2\cdot5\, H_2O$ verschieden.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 193 (1894).

Tabelle 14.

Stoff	T	$\log\left(K_p = \frac{p^2_{Cl}}{p_{Cl_2}}\right)$	$\log p_{Cl_2}$ Atm.	$\log p_{Cl}$ Atm.	Bodenkörper	Methode	Beobachter
$AuCl$	458	—	− 1·56	—	Au f., $AuCl$ f.	Statisch-manometrisch	F. Meyer, Compt. rend. **133**, 817 (1901) bis $T = 513$; F. Ephraim, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 241 (1919) von $T =$ 520 bis $T = 562·5$
	463	—	− 1·47	—			
	480	− 20·67	− 1·07	− 10·87			
	506	—	− 0·65	—			
	513	—	− 0·54	—			
	520	—	− 0·44	—			
	532·5	—	− 0·30	—			
	543	—	− 0·19	—			
	552	—	− 0·11	—			
	560	—	− 0·03	—			
	562·5	− 16·68	− 0·00	− 8·39			
$AgCl$	295·4	− 37·16	− 38·58	− 37·87	Ag f., $AgCl$ f.	Wässerige EMK	L. Wolff
	300	− 36·51	− 37·88	− 37·20			
	813	− 9·79	− 10·88	− 10·34	Ag f., $AgCl$ fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth
			− 11·01	− 10·40		Schmelzkette	Lorenz, Suchy, Czepinski
	913	− 8·07	− 9·29	− 8·68	Ag f., $AgCl$ fl.	Reduktion	Jellinek u. Uloth, Jouniaux
			− 9·48	− 8·78		Schmelzkette	Lorenz, Suchy, Czepinski
Hg_2Cl_2	300	− 36·51	− 36·57	− 36·44	Hg fl., Hg_2Cl_2 f.	Wässerige EMK	L. Wolff
Cu_2Cl_2	298	− 36·79	− 41·6 (unkorr.)	− 39·19	Cu f., Cu_2Cl_2 f.	Wässerige EMK	Brönsted
	720	− 11·68	− 14·97	− 13·33	Cu f., Cu_2Cl_2 fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth
	773	− 10·61	− 13·15	− 11·88			
$NiCl_2$	298	− 36·79	− 54·88	− 45·84	Ni f., $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ f.	Wässerige EMK	Schweitzer
	613	− 14·92	− 18·10	− 16·51	Ni f., $NiCl_2$ f.	Reduktion	Jellinek und Uloth
	[illegible]	− 14·58	− 17·61	− 16·11			

			(unkorr.)				
	720	— 11·68	— 14·97	— 13·33	Cu f., Cu_2Cl_2 fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth
	773	— 10·61	— 13·15	— 11·88			
$NiCl_2$	298	— 36·79	— 54·88	— 45·84	Ni f., $NiCl_2 . 6\,H_2O$ f.	Wässerige EMK	Schweitzer
	613	— 14·92	— 18·10	— 16·51			
	623	— 14·58	— 17·61	— 16·11	Ni f., $NiCl_2$ f.	Reduktion	Jellinek und Uloth
	668	— 13·21	— 15·95	— 14·56	Ni f., $NiCl_2$ f.	Reduktion	Berger und Crut
	718	— 11·88	— 14·13	— 13·01			
	723	— 11·75	— 14·19	— 12·97	Ni f., $NiCl_2$ f.	Reduktion	Jellinek und Uloth
$CoCl_2$	298	— 36·79	— 54·34	— 45·57	Co f., $CoCl_2 . 6\,H_2O$ f.	Wässerige EMK	Schildbach
	673	— 13·06	— 17·02	— 15·04	Co f., $CoCl_2$ f.	Reduktion	Jellinek und Uloth
	773	— 10·61	— 13·63	— 12·12			
	873	— 8·71	— 11·18	— 9·95			
$PbCl_2$	290	— 37·96	— 56·43	— 47·20	Pb f., $PbCl_2$ f.	Wässerige EMK	Brönsted
	833	— 9·42	— 14·50	— 11·96	Pb fl., $PbCl_2$ fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth
			— 15·10	— 12·26		Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	923	— 7·92	— 12·61	— 10·27	Pb fl., $PbCl_2$ fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth
			— 13·02	— 10·47		Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	1033	— 6·44	— 10·69	— 8·57	Pb fl., $PbCl_2$ fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth
			— 11·09	— 8·77		Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	1130	— 5·38	— 9·65	— 7·52	Pb fl., $PbCl_2$ fl.	Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
$CdCl_2$	296	— 37·08	— 61·52	— 49·30	Cd f., $CdCl_2 . 2{\cdot}5\,H_2O$ f.	Wässerige EMK	Biron u. Afanasjew, Öholm
	823	— 9·61	— 16·98	— 13·30	Cd fl., $CdCl_2$ f.	Mittelwert aus Redukt. und Schmelzkette EMK	Jellinek und Uloth, Lorenz und Weber
	923	— 7·92	— 14·54	— 11·23	Cd fl., $CdCl_2$ fl.	Schmelzkette EMK	Lorenz und Weber
	1023	— 6·58	— 12·62	— 9·60			
$ZnCl_2$	703	— 12·28	— 23·82	— 18·05	Zn fl., $ZnCl_2$ fl.	Schmelzkette EMK	Lorenz und Suchy
	803	— 9·98	— 19·94	— 14·96			
	903	— 8·28	— 16·90	— 12·59			
$MnCl_2$	298	— 36·79	— 81·5	— 59·15	Mn f., $MnCl_2 . 4\,H_2O$ f.	Wässerige EMK	Neumann
	973	— 7·21	— 15·95	— 11·58	Mn f., $MnCl_2$ fl.	Reduktion	Jellinek und Uloth

Metallen verschiedener Wertigkeit nur solche Chloride herangezogen worden, die den kleinsten Chlorgehalt haben. Ihre Chlortensionen sind für die betreffenden Metalle bzw. für ihre Affinität zu Chlor am meisten charakteristisch. Ferner kommen in Tabelle 13 nur relativ edle Metalle vor; für unedlere Metalle, wie die Erdmetalle, alkalischen Erden und Alkalimetalle lassen sich die Chlortensionen wegen ihrer Kleinheit weder direkt noch durch Reduktionsgleichgewichte messen. Ausserdem sind die EMK von wässerigen Ketten oder Schmelzketten mit diesen unedlen Metallen nur sehr schwierig oder gar nicht messbar.

Mit Ausnahme des *AuCl* sind die Tensionen des zweiatomigen Chlors bei den verschiedenen Metallchloriden in dem untersuchten Temperaturgebiet vielfach so klein, dass erst in vielen Litern Gasphase 1 Molekül Chlor enthalten sein würde. Diese Zahlenwerte sind also vom Standpunkt der Atomistik fiktiv, da die den Berechnungen zugrundegelegten Formeln nur bei grossen Molekülzahlen durch statistisch-kinetische Betrachtungen abgeleitet werden können. Vom rein energetisch-thermodynamischen Standpunkt aus sind jedoch diese Zahlen sehr wertvoll. Wie wir weiter unten sehen werden, stimmen sie ausgezeichnet mit den aus thermischen Daten berechneten Chlortensionen überein. Aus ihnen lassen sich die freien Energien von Reaktionen, an denen Metallchloride teilhaben, richtig berechnen, sie sind z. B. für die Gleichgewichte zwischen mehreren Metallen und Chlor, zwischen Metallchloriden und H_2, Metallchloriden und CO oder H_2O usw. massgeblich. Sie stellen gewissermassen latente chemische Potentiale dar, die für den Ablauf der chemischen Reaktionen entscheidend sind, wenn sie auch nicht ohne weiteres atomistisch gedeutet werden können[1].

Zeichnet man die Temperaturkurven der Tensionen des zweiatomigen Chlors für ein Temperaturbereich von $T = 400$ bis $T = 1200$[2], so erkennt man, dass man glatte, sich nicht kreuzende, fast geradlinige Kurvenzüge erhält[3]. Die Metalle ordnen sich in der Folge der wässerigen Spannungsreihe an; auffallend ist nur, dass *Ni* und *Co* nach der Reihe der edlen Metalle verschoben sind. Es hat den Anschein, dass bei den hohen Temperaturen edlere Modifikationen von *Ni* und

[1] Eine gewisse Ähnlichkeit mit obigen Chlortensionen haben z. B. die elektrochemisch ermittelten Sauerstofftensionen der Hypochlorite in wässerigen Lösungen, die nach vielen Millionen Atmosphären zählen, sich zwar nicht direkt durch Sauerstoffentwicklung einstellen, aber für energetische Betrachtungen und für Gleichgewichte, an denen Hypochlorite teilhaben, massgeblich sind.

[2] In Fig. 3 sind als Abszissen zweckmässig die Werte von $\frac{1}{T}$, als Ordinaten die Logarithmen von p_{Cl_2} genommen.

[3] Um die Fig. 3 nicht unnötig zu vergrössern, ist die Kurve für *AuCl* fortgelassen.

Co durch Reduktion von $NiCl_2$ und $CoCl_2$ entstehen, als sie bei Zimmertemperatur gewöhnlich vorliegen. Auch in wässerigen Lösungen sind ja Passivierungserscheinungen bei den Metallen der Eisengruppe (*Fe*, *Ni*, *Co*) bekannt.

Die Zahlenwerte, die bei Zimmertemperatur aus den wässerigen Ketten gewonnen sind, fehlen in Fig. 3, um diese nicht zu gross werden zu lassen. Die Werte für *Ag*, *Pb*, *Cu*, *Cd* liegen fast in der gerad-

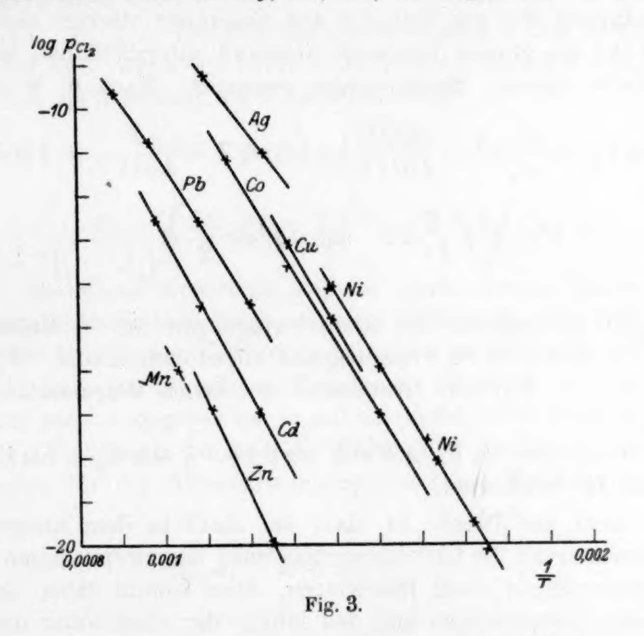


Fig. 3.

linigen Fortsetzung der Kurven von Fig. 3. Die Werte von *Ni* und *Co* bei Zimmertemperatur sind mit denen bei höherer Temperatur jedoch nicht vergleichbar, weil bei höherer Temperatur diese Metalle offenbar passiv, bei tiefer Temperatur unedel sind. Die Hydratisierung von $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$ und $CdCl_2$ bei Zimmertemperatur im Gegensatz zur höheren Temperatur scheint aber keinen nennenswerten Einfluss zu haben.

II. Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des einatomigen Chlors.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsdrucke des einatomigen Chlors muss das Dissoziationsgleichgewicht des Cl_2 in die Atome herangezogen werden. Dieses ist in jüngster Zeit von F. A. Henglein[1]) zwischen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 137 (1922).

700° und 900° C bei 10^{-5} Atm., von M. Trautz und F. Geissler[1]) zwischen 1150° und 1250° C und 1 Atm., von H. v. Wartenberg und D. Weigel[2]) bei 1200° C und 1 Atm. und von K. Wohl[3]) nach einer Explosionsmethode zwischen 1050° und 1700° C gemessen worden. Wie man aus einem von v. Wartenberg und Weigel (loc. cit., S. 342) mitgeteilten Diagramm am schnellsten erkennt, kommen die Werte von Henglein sowie v. Wartenberg und Weigel denen von Wohl nahe, während die von Trautz und Geissler stärker abweichen. Da K. Wohl ein grosses Temperaturintervall untersucht hat, legen wir seine Werte unseren Berechnungen zugrunde. Nach K. Wohl gilt:

$$\log K_p = \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}} = -\frac{57000}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}5\log T - \frac{F}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}366,$$

wo $$F = T\int\frac{E}{T^2}\,dT \quad \text{und} \quad E = \frac{2{\cdot}2}{2}R\frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)}$$

ist. E gibt die Energie der Atomschwingungen im Cl_2-Molekül an, wobei $\beta\nu = 902$ und 2·2 Freiheitsgrade angenommen sind. F ist aus den Tabellen in Nernsts Grundlagen des neuen Wärmesatzes leicht zu berechnen.

Die Werte von $\log K_p$ und von $\log p_{Cl} = \frac{1}{2}(\log K_p + \log p_{Cl_2})$ sind in Tabelle 14 verzeichnet.

Man sieht aus Tabelle 14, dass bei $AuCl$ in dem untersuchten Temperaturintervall die Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors die des einatomigen stark überwiegen. Dies kommt daher, dass bei diesen tiefen Temperaturen und den infolge der edlen Natur des $AuCl$ hohen Chlordrucken die Chlordissoziation sehr gering ist. Bei $AgCl$ sind die beiden Chlortensionen in dem untersuchten Temperaturintervall von 600° von derselben Grössenordnung, bei Hg_2Cl_2 gilt für Zimmertemperatur das gleiche; bei allen anderen Metallchloriden überwiegt von Zimmertemperatur bis zu der untersuchten höchsten Temperatur[4]) von etwa 800° C die Tension des einatomigen Chlors beträchtlich die des zweiatomigen und zwar um so mehr, je unedler das Metall des Chlorids ist.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 117 (1924).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **142**, 337 (1925).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 (1924).

[4]) Für die dynamische Untersuchung der Reduktionsgleichgewichte ist die Temperatur nach oben durch die Sublimation der Metallchloride begrenzt.

III. Thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtsdrucke des zweiatomigen Chlors.

Die chemischen Konstanten des zwei- und einatomigen Chlors.

Man kann die Abhängigkeit der Chlorgleichgewichtsdrucke von der Temperatur nun thermodynamisch berechnen, soweit die dazu nötigen thermischen Daten vorliegen. Wir wollen zunächst das Chlorsilber betrachten.

AgCl. Es gilt, für den Gleichgewichtsdruck des zweiatomigen Chlors bei $AgCl$, wenn wir beide Bodenkörper zunächst als fest voraussetzen und die Reaktion auf $2\,AgCl$ beziehen:

$$\log p_{Cl_2} = \frac{1}{4{\cdot}571}\int \frac{U}{T^2}\,dT + J_{Cl_2}$$

und
$$U = U_0 + \int_0^T C^p_{Cl_2}\,dT + 2\int_0^T C_{Ag}\,dT - 2\int_0^T C_{AgCl}\,dT.$$

Die chemische Konstante J_{Cl_2} des zweiatomigen Chlors ist aus den elektromotorischen Daten der $AgCl$-Kette (S. 180) für Zimmertemperatur bereits von K. Wohl[1]) berechnet worden. Da wir U_0 auch für die Rechnungen bei höherer Temperatur benötigen und diese Grösse bei Wohl nicht angegeben ist, so soll sie im folgenden ermittelt werden.

Für $C^p_{Cl_2}$ können wir nach K. Wohl unter Annahme von 2·2 Freiheitsgraden für die Atomschwingungen des Cl_2-Moleküls ($\beta\nu = 902$) setzen:

$$C^p_{Cl_2} = \frac{7}{2}R + 2{\cdot}2\,\frac{R}{2}\,\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2},$$

so dass wird
$$U = U_0 + \frac{7}{2}RT + E + 2\int_0^T C_{Ag}\,dT - 2\int_0^T C_{AgCl}\,dT,$$

wo
$$E = 2{\cdot}2\,\frac{R}{2}\,\frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)}$$
ist.

In die Gleichung für U sind einzusetzen für U bei $T = 295{\cdot}4$ und konstantem Druck der Wert 61020 cal.[2]), der Wert für E ist aus der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 169 (1924); siehe auch F. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 169 (1922).

[2]) Mittelwert von Koref und Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 175 (1914) und L. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914). Darüber, dass aus elektromotorischen Kräften nach der Helmholtzschen Gleichung: $E - W_p = T_s\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ sich Wärmetönungen bei konstantem Druck ergeben, siehe W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 173 f.

Miethingschen Tabelle in Nernsts Grundlagen[1]), die Integralwerte für C_{Ag} und C_{AgCl} aus den Tabellen der Miethingschen Dissertation[2]) für $T = 295{\cdot}4$ zu entnehmen. Es ergibt sich so:

$$61020 = U_0 + 2051 + 97 + 2698 - 5728 \quad \text{und} \quad \underline{U_0 = 61902 \text{ cal.}}$$

Somit wird weiter:

$$\log p_{Cl_2} = -\frac{U_0}{4{\cdot}571\,T} + 3{\cdot}5 \log T + \frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^T \frac{E}{T^2}\,dT$$

$$+ \frac{2}{4{\cdot}571}\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\cdot\int\limits_0^T C_{Ag}\,dT - \frac{2}{4{\cdot}571}\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\cdot\int\limits_0^T C_{AgCl}\,dT + J_{Cl_2}.$$

Der Wert $\int\limits_0^T \frac{E}{T^2}\,dT$, der in Nernstscher Bezeichnung $\frac{F}{T}$ ist und die anderen Integralwerte sind aus den Miethingschen Tabellen in den beiden genannten Werken zu entnehmen.

Man bekommt so für $T = 295{\cdot}4$ unter Verwendung von $\log p_{Cl_2} = -38{\cdot}58$:

$$-38{\cdot}58 = -45{\cdot}84 + 8{\cdot}65 + 0{\cdot}023 + \frac{2}{4{\cdot}571}\cdot[5{\cdot}42 - 13{\cdot}52] + J_{Cl_2}$$

und für J_{Cl_2} den Wohlschen Wert **2·13**. Wohl schätzt den maximalen Fehler dieser Grösse auf $\pm 0{\cdot}43$.

Bei den Temperaturen oberhalb $T = 723$, d. h. dem Schmelzpunkt von $AgCl$, ist zu beachten, dass der eine Bodenkörper Ag zwar noch fest, der andere $AgCl$ aber bereits geschmolzen ist. Die Reaktionsisochore wird dann etwas komplizierter. Für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des einen Bodenkörpers gilt allgemein: $\frac{d \log p_{Cl_2}}{dT} = \frac{U'}{4{\cdot}571\,T^2}$, wo U' die Wärmetönung der Reaktion mit der flüssigen Phase ist. Integriert gibt dies für irgendeine Temperatur T oberhalb des Schmelzpunkts T_s:

$$\log \underset{T}{p_{Cl_2}} - \log \underset{T_s}{p_{Cl_2}} = \int\limits_{T_s}^{T} \frac{U'}{4{\cdot}571\,T^2}\cdot dT. \tag{1}$$

[1]) Siehe Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 202, Knapp, Halle 1918.

[2]) Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmegehalts fester Körper, Diss., Univ. Berlin 1919.

Unterhalb des Schmelzpunkts gilt: $\log p_{Cl_2 \, T} = \int \frac{U}{4{\cdot}571\, T^2} \cdot dT + J_{Cl_2}$, wo U die Wärmetönung der Reaktion mit ausschliesslich festen Phasen und J_{Cl_2} die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors ist. Für den Schmelzpunkt gilt dann auch:

$$\log p_{Cl_2 \, T_s} = \int_0^{T_s} \frac{U}{4{\cdot}571 \cdot T^2} dT + J_{Cl_2}. \tag{2}$$

Durch Einsetzen von (2) in (1) wird dann:

$$\log p_{Cl_2 \, T} = \int_{T_s}^{T} \frac{U'}{4{\cdot}571 \cdot T^2} dT + \int_0^{T_s} \frac{U}{4{\cdot}571\, T^2} dT + J_{Cl_2}.$$

Nun springt die Wärmetönung U_{T_s} beim Schmelzpunkt des festen Bodenkörpers, wenn man von U nach U' geht, um die Schmelzwärme ϱ, und zwar nimmt sie zu, wenn ein vor der Reaktion vorhandener Bodenkörper schmilzt, und nimmt ab, wenn ein durch die Reaktion entstehender Bodenkörper schmilzt. Nennen wir noch die Wärmekapazität des Systems vor und nach der Reaktion bei flüssigem Bodenkörper C_1 und C_2, so wird weiter:

$$\log p_{Cl_2 \, T} = \int_{T_s}^{T} \frac{\left[U_{T_s} \pm \varrho + \int_{T_s}^{T} (C_1 - C_2)\, dT\right]}{4{\cdot}571\, T^2} dT + \int_0^{T_s} \frac{U dT}{4{\cdot}571\, T^2} + J_{Cl_2}. \tag{3}$$

Für $AgCl$ (Schmelzpunkt $T = 723$) gilt speziell[1]):

$$\int_0^{723} \frac{U}{4{\cdot}571\, T^2} dT = -\frac{U_0}{4{\cdot}571 \cdot 723} + 3{\cdot}5 \log 723 + \frac{1}{4{\cdot}571} \int_0^{723} \frac{E}{T^2} dT$$
$$+ \frac{2}{4{\cdot}571} \int_0^{723} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T} (C_{Ag} - C_{AgCl\,f.})\, dT$$

und

$$\int_{723}^{T} \frac{\left[U_{723} - 2\varrho_{AgCl} + \int_{723}^{T} (C_1 - C_2)\, dT\right]}{4{\cdot}571 \cdot T^2} dT$$

$$\int_{723}^{T} \frac{U_0 + \frac{7}{2} RT + E + 2\int_0^{723} (C_{Ag} - C_{AgCl\,f.})\, dT - 2\varrho_{AgCl} + 2\int_{723}^{T} (C_{Ag} - C_{AgCl\,fl.})\, dT}{4{\cdot}571\, T^2} \cdot dT.$$

---

[1]) Im folgenden bedeutet der Index f. stets fest, fl. stets flüssig.

Daher wird schliesslich:

$$\log p_{Cl_2} = -\frac{U_0}{4{\cdot}571\,T} + 3{\cdot}5 \log T + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{E}{T^2}\,dT$$
$$+ \frac{2}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Ag}\cdot dT - \frac{2}{4{\cdot}571}\left[\int_0^{723}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{AgCl\,f.}\cdot dT\right.$$
$$\left. + \int_{723}^T \frac{dT}{T^2}\left(\int_0^{723} C_{AgCl\,f.}\cdot dT + \varrho_{AgCl} + \int_{723}^T C_{AgCl\,fl.}\cdot dT\right)\right] + J_{Cl_2}. \qquad (4)$$

Für $T = 813$ wird:

$$\frac{-U_0}{4{\cdot}571\,T} = -16{\cdot}66;\quad 3{\cdot}5\log T = 10{\cdot}19;\quad \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{E}{T^2}\,dT = 0{\cdot}19.$$

Um das Glied mit C_{Ag} für Temperaturen über $T = 600$, d. h. der höchsten Temperatur der Miethingschen Tabellen auswerten zu können, wurden die von Schübel[1]) beobachteten mittleren Atomwärmen des Ag herangezogen: $C_m = 6{\cdot}04$ zwischen 18° bis 100° C; $C_m = 6{\cdot}13$ zwischen 18° bis 300° C und $C_m = 6{\cdot}42$ zwischen 18° bis 600° C. Setzt man $C_w = a + bt + ct^2$, so wird:

$$C_m = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} C_w\cdot dt \quad \text{bzw.} \quad C_m(t_2 - t_1) = \left[at + \frac{b}{2}t^2 + \frac{c}{3}t^3\right]_{t_1}^{t_2}.$$

Aus den Zahlen von Schübel folgt dann:

$$C_{Ag}^w = 6{\cdot}02 + 1{\cdot}53\cdot 10^{-4}\,t + 2{\cdot}87\cdot 10^{-6}\,t^2.$$

Es wurden dann für C_{Ag}^w die Miethingschen Werte und die Werte von Schübel 6·54, 6·82, 7·14 für $t = 400°$, 500° und 600° C in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet und eine Kurve für C_{Ag} hindurchgelegt. Aus dieser Kurve wurde für eine grössere Zahl von Temperaturen $\int_0^T C_{Ag}\cdot dT$ durch Ausmessen der von der Kurve, der T-Achse und der Ordinate bei T umschlossenen Fläche ausgewertet, weiter der Quotient $\frac{\int_0^T C_{Ag}\cdot dT}{T^2}$ für verschiedene T berechnet, eine Kurve mit T als Abszisse und der Ordinate $\frac{\int_0^T C_{Ag}\cdot dT}{T^2}$ gezeichnet und in

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., Bd. II.

analoger Weise wieder $\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2} \int\limits_0^T C_{Ag} \cdot dT$ ausgemessen. Mit anderen Worten die Miethingschen Tabellen wurden nach dem von Miething angewendeten Verfahren zu höheren Temperaturen fortgesetzt. Man erhält so:

$$\frac{2}{4{\cdot}571} \int\limits_0^{813} \frac{dT}{T^2} \int\limits_0^T C_{Ag} \cdot dT = \frac{2}{4{\cdot}571} \cdot 10{\cdot}7 = 4{\cdot}68.$$

Zur Extrapolation von $C_{AgCl\,f.}$ über die Miethingschen Tabellen ($T = 600$) kann man den Wert von Goodwin und Kalmus[1]) 14·3 ($t = 371$ bis 455, d. h. Mitteltemperatur 413) heranziehen und wie bei Ag verfahren. Man bekommt:

$$-\frac{2}{4{\cdot}571} \int\limits_0^{723} \frac{dT}{T^2} \int\limits_0^T C_{AgCl\,f.}\, dT = -\frac{2}{4{\cdot}571} \cdot 23{\cdot}8 = -10{\cdot}41$$

bzw.
$$-\frac{2}{4{\cdot}571} \int\limits_{723}^{813} \frac{dT}{T^2} \int\limits_0^{723} C_{AgCl\,f.}\, dT = \frac{2 \cdot 8700}{4{\cdot}571} \left(\frac{1}{813} - \frac{1}{723}\right) = -0{\cdot}57.$$

Weiter ist:

$$-\frac{2}{4{\cdot}571} \int\limits_{723}^{813} \frac{dT}{T^2}\, \varrho_{AgCl} = \frac{2 \cdot 3700}{4{\cdot}571} \left(\frac{1}{813} - \frac{1}{723}\right) = -0{\cdot}24,$$

wobei $\varrho_{AgCl} = 3700$ der Mittelwert der beiden von Kalmus bzw. Robertson beobachteten molekularen Schmelzwärmen ist.

Endlich wird noch:

$$-\frac{2}{4{\cdot}571} \int\limits_{723}^{813} \frac{dT}{T^2} \int\limits_{723}^{T} C_{AgCl\,fl.}\, dT = -\frac{2\, C_{AgCl\,fl.}}{4{\cdot}571} \int\limits_{723}^{813} \frac{(T - 723)}{T^2}\, dT$$

$$= -\frac{2 \cdot 18{\cdot}5}{1{\cdot}985} \log \frac{813}{723} - \frac{2 \cdot 18{\cdot}5}{4{\cdot}571} \left(\frac{923}{813} - 1\right) = -0{\cdot}95 + 0{\cdot}90 = -0{\cdot}05.$$

Wir haben hierbei den Wert $C_{AgCl\,fl.}$ für $T = 723$ bis $T = 813$ konstant gleich den von Kalmus (Landolt-Börnstein) zwischen $T = 718$ bis $T = 806$ beobachteten Wert 18·5 gesetzt.

Wir erhalten endlich: $\log p_{Cl_2} = -12{\cdot}81 + J_{Cl_2}$ und daher mit $\log p_{Cl_2} = -10{\cdot}88$ aus unseren Reduktionsversuchen $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1{\cdot}93}$, mit $\log p_{Cl_2} = -11{\cdot}01$ aus Schmelzketten $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1{\cdot}80}$.

Der mittlere Fehler von J_{Cl_2} lässt sich an Hand von Gleichung (4) folgendermassen angeben. Der Fehler von $\log p_{Cl_2}$ infolge Unsicherheit

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., Bd. II.

der Extrapolation der Reduktionsversuche beträgt nach Tabelle 12: 0·1, infolge Unsicherheit von K_{HCl} ebenfalls 0·1 und infolge der Unsicherheit der Temperaturmessung ($^1/_2$ %, d. h. $\pm 4^\circ$) nach Fig. 3 oder Gleichung (4) ebenfalls 0·1. Der mittlere Fehler von $\log p_{Cl_2}$ ist also im ganzen $\sqrt{(0\cdot1)^2 + (0\cdot1)^2 + (0\cdot1)^2} = \pm 0\cdot17$. Auf der rechten Seite von Gleichung (4) ist das Glied mit U_0 infolge Unsicherheit dieser Grösse um 200 cal. mit einem Fehler von 0·05, das Glied mit C_{Ag} auf etwa 1% unsicher (Fehler 0·05) und das erste Glied mit $C_{AgCl\,f.}$ infolge 1% Unsicherheit mit einem Fehler von 0·1 behaftet. Alle anderen Fehler sind zu vernachlässigen. Der mittlere Fehler von J_{Cl_2} würde daher $\pm 0\cdot21$ sein.

Für $T = 913$ erhalten wir:

$$-\frac{U_0}{4\cdot571\cdot913} = -14\cdot83;\quad 3\cdot5\log T = 10\cdot36;\quad \frac{1}{4\cdot571}\int_0^T \frac{E}{T^2}\,dT = 0\cdot22;$$

$$\frac{2}{4\cdot571}\int_0^{913}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Ag}\cdot dT = \frac{2}{4\cdot571}\cdot 11\cdot3 = 4\cdot94.$$

$$-\frac{2}{4\cdot571}\int_0^{723}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{AgCl\,f.}\cdot dT = -10\cdot41;\quad -\frac{2}{4\cdot571}\int_{723}^{913}\frac{dT}{T^2}\int_0^{723} C_{AgCl\,f.}\cdot dT$$

$$= \frac{2\cdot8700}{4\cdot571}\left(\frac{1}{913}-\frac{1}{723}\right) = -1\cdot07;\quad -\frac{2}{4\cdot571}\int_{723}^{913}\frac{dT}{T^2}\varrho_{AgCl} = -0\cdot46;$$

$$-\frac{2}{4\cdot571}\int_{723}^{913}\frac{dT}{T^2}\int_{723}^{T} C_{AgCl\,fl.}\cdot dT = -\frac{2\cdot18\cdot5}{1\cdot985}\log\frac{913}{723} - \frac{2\cdot18\cdot5}{4\cdot571}\left(\frac{723}{913}-1\right)$$

$$= -1\cdot89 + 1\cdot69 = -0\cdot20.$$

Somit wird: $\log p_{Cl_2} = -11\cdot45 + J_{Cl_2}$ und mit $\log p_{Cl_2} = -9\cdot29$ aus Reduktionsversuchen $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 2\cdot16}$ und mit $\log p_{Cl_2} = -9\cdot48$ aus Schmelzketten $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1\cdot97}$. Der mittlere Fehler wird etwa ebenso gross wie bei $T = 813$ sein.

Hg_2Cl_2. Für Hg_2Cl_2 hat Wohl[1]) aus der Bildungswärme[2]) bei $T = 300$ und konstantem Druck: $2\,Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2 + 63640$ cal. aus den Miethingschen Tabellen für Hg und Hg_2Cl_2 und aus der S. 180 angeführten Kette[2]), bzw. dem aus ihr für $T = 298$ folgenden $\log p_{Cl_2} = -36\cdot69$ den Wert $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1\cdot81}$ berechnet, dessen maximalen Fehler Wohl zu $\pm 0\cdot43$ angibt.

$PbCl_2$. Die chemische Konstante J_{Cl_2} ist aus den elektromotorischen Daten der $PbCl_2$-Kette (S. 180) für Zimmertemperatur bereits

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 168 (1924).

[2]) L. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

von K. Wohl (loc. cit.) berechnet worden. Da wir wieder U_0 für Rechnungen bei höherer Temperatur benötigen und diese Grösse von Wohl nicht angegeben ist, wollen wir sie ermitteln.

Es gilt, wie S. 189:

$$U = U_0 + \frac{7}{2} RT + E + \int_0^T C_{Pb}\, dT - \int_0^T C_{PbCl_2} \cdot dT.$$

Es ist nun zu setzen für U bei $T = 290$ und konstantem Druck[1]) pro 1 Mol $PbCl_2$ 85700 cal. Aus den Miethingschen Tabellen folgt dann: $85700 = U_0 + 2015 + 92 + 1593 - 4068$ und $\boldsymbol{U_0 = 86068}$ **cal.**

Aus der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \log p_{Cl_2} &= -\frac{U_0}{4{\cdot}571\, T} + 3{\cdot}5 \log T + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{E}{T^2}\, dT \\ &+ \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Pb} \cdot dT - \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{PbCl_2}\, dT + J_{Cl_2} \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

folgt für $\boldsymbol{T = 290}$ unter Verwendung von $\log p_{Cl_2} = -56{\cdot}43$:

$$-56{\cdot}43 = -64{\cdot}93 + 8{\cdot}62 + 0{\cdot}02 + \frac{1}{4{\cdot}571} \cdot [9{\cdot}91 - 19{\cdot}38] + J_{Cl_2}$$

und für J_{Cl_2} der Wert **1·93**, während Wohl 1·95 angibt. Der Fehler dieser Zahl wird etwa ebenso gross sein, wie bei $AgCl$ angegeben.

Für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Pb $(T = 600)$ und des $PbCl_2$ $(T = 774)$ werden die Formeln komplizierter. Für Temperaturen zwischen $T = 600$ und $T = 774$, d. h. solche mit flüssiger Bleiphase gilt zunächst in Analogie zu Gleichung (4):

$$\left.\begin{aligned} \log p_{Cl_2} &= -\frac{U_0}{4{\cdot}571\, T} + 3{\cdot}5 \log T + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{E}{T^2}\, dT \\ &+ \frac{1}{4{\cdot}571}\left[\int_0^{600} \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Pb\,f.}\, dT + \int_{600}^T \frac{dT}{T^2}\left(\int_0^{600} C_{Pb\,f.}\, dT + \varrho_{Pb}\right.\right. \\ &\left.\left. + \int_{600}^T C_{Pb\,fl.}\, dT\right)\right] - \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{PbCl_2\,f.} \cdot dT + J_{Cl_2}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Für den Schmelzpunkt des $PbCl_2$ (d. h. $T = 774$) ergibt Gleichung (6) mit fester $PbCl_2$-Phase:

---

[1]) Koref und Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie 87, 175 (1914).

$$\left.\begin{aligned}\log \underset{774}{p_{Cl_2}} &= -\frac{U_0}{4{\cdot}571 \cdot 774} + 3{\cdot}5 \log 774 + \frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{774} \frac{E}{T^2}\, dT \\ &+ \frac{1}{4{\cdot}571}\Big[\int\limits_0^{600} \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^{T} C_{Pb\,f.}\, dT + \int\limits_{600}^{774} \frac{dT}{T^2}\Big(\int\limits_0^{600} C_{Pb\,f.} \cdot dT + \varrho_{Pb} \\ &+ \int\limits_{600}^{T} C_{Pb\,fl.} \cdot dT\Big)\Big] - \frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{774} \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^{T} C_{PbCl_2\,f.}\, dT + J_{Cl_2}.\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Für Temperaturen oberhalb $T = 774$, d. h. auch mit flüssiger $PbCl_2$-Phase gilt:

$$\left.\begin{aligned}&\log \underset{T}{p_{Cl_2}} - \log \underset{774}{p_{Cl_2}} \\ &= \int\limits_{774}^{T} \frac{U_0 + \frac{7}{2} RT + E + \int\limits_0^{600} C_{Pb\,f.} \cdot dT + \varrho_{Pb} + \int\limits_{600}^{T} C_{Pb\,fl.}\, dT}{4{\cdot}571 \cdot T^2} \\ &\qquad \frac{- \int\limits_0^{774} C_{PbCl_2\,f.}\, dT - \varrho_{PbCl_2} - \int\limits_{774}^{T} C_{PbCl_2\,fl.}\, dT}{4{\cdot}571 \cdot T^2} \cdot dT.\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Durch Addition der Gleichungen (7) und (8) erhalten wir endlich[1]:

$$\left.\begin{aligned}\log \underset{T}{p_{Cl_2}} &= \underset{(1)}{-\frac{U_0}{4{\cdot}571\, T}} + \underset{(2)}{3{\cdot}5 \log T} + \underset{(3)}{\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{T} \frac{E}{T^2}\, dT} \\ &+ \underset{(4)}{\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{600} \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^{T} C_{Pb\,f.} \cdot dT} + \frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_{600}^{T} \frac{dT}{T^2}\Big[\underset{(5)}{\int\limits_0^{600} C_{Pb\,f.} \cdot dT} + \underset{(6)}{\varrho_{Pb}}\Big] \\ &+ \underset{(7)}{\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_{600}^{T} \frac{dT}{T^2}\int\limits_{600}^{T} C_{Pb\,fl.} \cdot dT} - \underset{(8)}{\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{774} \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^{T} C_{PbCl_2\,f.} \cdot dT} \\ &- \frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_{774}^{T} \frac{dT}{T^2}\Big[\underset{(9)}{\int\limits_0^{774} C_{PbCl_2\,f.} \cdot dT} + \underset{(10)}{\varrho_{PbCl_2}}\Big] \\ &- \underset{(11)}{\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_{774}^{T} \frac{dT}{T^2}\int\limits_{774}^{T} C_{PbCl_2\,fl.}\, dT} + J_{Cl_2}.\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

[1] In Gleichung (9) sind die einzelnen Glieder der ersten Seite fortlaufend numeriert, um unten auf sie in kürzester Weise Bezug zu nehmen.

Für $T = 833$ bekommen die einzelnen Glieder von Gleichung (9) die folgenden Werte:

1. $-22{\cdot}60$; 2. $10{\cdot}22$; 3. $0{\cdot}20$; 4. $3{\cdot}09$[1];

5. $\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_{600}^{833}\frac{dT}{T^2}\cdot 3672 = 0{\cdot}38$; 6. $0{\cdot}11$[2];

7. $\frac{7{\cdot}04}{1{\cdot}985}\log\frac{833}{600} + \frac{7{\cdot}04}{4{\cdot}571}\left(\frac{600}{833} - 1\right) = 0{\cdot}07$[3];

8. $-\frac{1}{4{\cdot}571}\cdot 35{\cdot}1 = -7{\cdot}68$[4];

9. $\frac{13650}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{833} - \frac{1}{774}\right) = -0{\cdot}27$[5]; 10. $-0{\cdot}11$[6];

11. $-\frac{33{\cdot}7}{1{\cdot}985}\log\frac{833}{774} - \frac{33{\cdot}7}{4{\cdot}571}\left(\frac{774}{833} - 1\right) = -0{\cdot}54 + 0{\cdot}52 = -0{\cdot}02$[7].

Wir erhalten somit: $\log p_{Cl_2} = \mathbf{-16{\cdot}61} + J_{Cl_2}$ und für $\log p_{Cl_2} = -14{\cdot}50$ aus Reduktionsversuchen $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 2{\cdot}11}$, und für $\log p_{Cl_2} = -15{\cdot}10$ aus Schmelzketten $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1{\cdot}51}$. Der mittlere Fehler für J_{Cl_2} aus Reduktionsversuchen lässt sich folgendermassen schätzen. Der Fehler für $\log p_{Cl_2}$ infolge Extrapolation ist etwa $\pm 0{\cdot}02$, infolge K_{HCl} $\pm 0{\cdot}1$, infolge des Temperaturfehlers $\pm 0{\cdot}1$, der mittlere Fehler für $\log p_{Cl_2}$ daher $\pm 0{\cdot}14$. Der Fehler des Gliedes mit U_0 wird $\pm 0{\cdot}04$, der des Gliedes

$$\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{600}\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T C_{Pb\,f.}\cdot dT$$

gleich $\pm 0{\cdot}03$, der des Gliedes

$$-\frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^{774}\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T C_{PbCl_2\,f.}\cdot dT$$

---

[1]) Nach Miethings Tabelle 20.

[2]) ϱ_{Pb} nach Landolt-Börnstein 1100 cal.

[3]) $C_{Pb\,fl.} = 7{\cdot}04$ cal. nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., die als genügend genau konstant angenommen ist.

[4]) Graphisch aus der Miethingschen Kurve für

$$\int\limits_0^T\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T C_{PbCl_2\,f.}\,dT$$

(Tabelle 35) unter Kontrolle mittels der Kurven für

$C_{PbCl_2\,f.}$ und $\int\limits_0^T C_{PbCl_2\,f.}\,dT$ bzw. $\frac{\int\limits_0^T C_{PbCl_2\,f.}\,dT}{T^2}$ extrapoliert.

[5]) Graphisch aus den Miethingschen Kurven extrapoliert, siehe Anmerkung 4.

[6]) $\varrho_{PbCl_2} = 5500$ cal. nach Landolt-Börnstein.

[7]) $C_{PbCl_2\,fl.}$ nach Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl.

$\pm 0{\cdot}1$ sein. Der mittlere Fehler für J_{Cl_2} aus Reduktionsversuchen wird daher $\pm 0{\cdot}18$ sein.

Für $\boldsymbol{T = 923}$ werden die einzelnen Glieder von Gleichung (9):

1. $-20{\cdot}40$; 2. $10{\cdot}38$; 3. $0{\cdot}23$; 4. $3{\cdot}09$;

5. $-\frac{3672}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{923}-\frac{1}{600}\right)=0{\cdot}47$; 6. $0{\cdot}14$;

7. $\frac{7{\cdot}04}{1{\cdot}985}\log\frac{923}{600}+\frac{7{\cdot}04}{4{\cdot}571}\left(\frac{600}{923}-1\right)=0{\cdot}66-0{\cdot}54=0{\cdot}12$;

8. $-7{\cdot}68$; 9. $\frac{13650}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{923}-\frac{1}{774}\right)=-0{\cdot}63$; 10. $-0{\cdot}25$;

11. $-\frac{33{\cdot}7}{1{\cdot}985}\log\frac{923}{774}-\frac{33{\cdot}7}{4{\cdot}571}\left(\frac{774}{923}-1\right)=-1{\cdot}30+1{\cdot}19=-0{\cdot}11$.

Somit wird: $\log p_{Cl_2} = -14{\cdot}64 + J_{Cl_2}$ und für $\log p_{Cl_2} = -12{\cdot}61$ aus Reduktionsversuchen wird $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 2{\cdot}03}$ und für $\log p_{Cl_2} = -13{\cdot}02$ (aus Schmelzketten) wird $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1{\cdot}62}$. Der Fehler von J_{Cl_2} ist etwa derselbe wie bei $T = 833$.

Für $\boldsymbol{T = 1033}$ werden die einzelnen Glieder von Gleichung (9):

1. $-18{\cdot}23$; 2. $10{\cdot}55$; 3. $0{\cdot}26$; 4. $3{\cdot}09$;

5. $0{\cdot}56$; 6. $0{\cdot}17$; 7. $0{\cdot}84 - 0{\cdot}68 = 0{\cdot}16$;

8. $-7{\cdot}68$; 9. $\frac{13650}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{1033}-\frac{1}{774}\right)=-0{\cdot}96$;

10. $-0{\cdot}39$; 11. $-2{\cdot}13+1{\cdot}85=-0{\cdot}28$.

Somit wird: $\log p_{Cl_2} = -12{\cdot}75 + J_{Cl_2}$ und für $\log p_{Cl_2} = -10{\cdot}69$ aus Reduktionsversuchen wird $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 2{\cdot}06}$ und für $\log p_{Cl_2} = -11{\cdot}09$ aus Schmelzketten wird $\boldsymbol{J_{Cl_2} = 1{\cdot}66}$. Auch hier wird der Fehler noch etwa ebenso gross wie bei $T = 833$ sein.

Tabelle 15. Chemische Konstante des zweiatomigen Chlors.

Stoff	Absolute Temperatur	Wässerige Kette	Schmelzkette	Reduktions-gleichgewicht
AgCl	295·4	2·13	—	—
	813·0	—	1·80	1·93
	913·0	—	1·97	2·16
Hg_2Cl_2	300·0	1·81	—	—
$PbCl_2$	290·0	1·93	—	—
	833·0	—	1·57	2·11
	923·0	—	1·62	2·03
	1033·0	—	1·66	2·06
Mittelwert	—	1·96	1·72	2·06

In Tabelle 15 sind nun die chemischen Konstanten des zweiatomigen Chlors, wie sie sich aus den Versuchen nach verschiedenen

Methoden ergeben, für $AgCl$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ übersichtlich zusammengestellt. Man erkennt, dass die Mittelwerte für J_{Cl_2} aus den wässerigen Ketten und aus den Reduktionsversuchen so gut übereinstimmen, wie man dies nach der Genauigkeit der Messungen erwarten kann, und dass dies auch noch für die Schmelzketten mit $AgCl$ gilt. Der Wert von J_{Cl_2} aus den Schmelzketten mit $PbCl_2$ ist dagegen merklich zu klein[1]. Aus den Messungen der wässerigen Ketten und der Reduktionsgleichgewichte von $AgCl$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ sowie den Schmelzketten an $AgCl$ folgt als **Generalmittelwert für $J_{Cl_2} = 1{\cdot}99$.** Die äussersten Abweichungen der genannten Zahlenwerte vom Generalmittel sind $\pm 0{\cdot}18$[2].

K. Wohl gibt aus den wässerigen Ketten für J_{Cl_2} den Wert 1·96 mit einem maximalen Fehler von $\pm 0{\cdot}29$ an. Der Wohlsche Mittelwert wird also durch unsere Reduktionsgleichgewichte und durch die $AgCl$-Schmelzketten aufs beste bestätigt bzw. durch sie gestützt. Mittels der von Wohl bestimmten Integrationskonstante J der Cl_2-Dissoziation: $J = 2J_{Cl} - J_{Cl_2}$ folgt mittels der Werte $J = 1{\cdot}366$ und $J_{Cl_2} = 1{\cdot}99$ der Wert $\boldsymbol{J_{Cl} = 1{\cdot}68}$. Den maximalen Fehler von J gibt Wohl zu $\pm 0{\cdot}34$ an, die maximale Abweichung von J_{Cl_2} ist nach obigem $\pm 0{\cdot}18$, die maximale Abweichung von J_{Cl} wäre dann $\pm 0{\cdot}26$. Wohl gibt für J_{Cl} den Wert 1·66 mit einem maximalen Fehler von $\pm 0{\cdot}30$.

Die Tatsache, dass die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors bei den drei genau untersuchten Chloriden $AgCl$, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ durch ein grosses Temperaturintervall innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche denselben konstanten Wert aufweist, ist ein ausgezeichneter Beweis für die Richtigkeit des Nernstschen Wärmetheorems.

Verschiedene Forscher[3] fanden aus theoretischen Überlegungen, dass die chemische Konstante eines einatomigen Stoffes den Wert: $J = -1{\cdot}59 + 1{\cdot}5 \log M$ haben solle, wo M das Atomgewicht des ein-

[1] Die am geschmolzenen $PbCl_2$ gemessenen EMK sind vielleicht deshalb etwas zu gross, weil die vor der Messung polarisierte Zelle bei der Messung noch nicht ganz depolarisiert war.

[2] Wenn es erlaubt wäre, die Formeln $\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{(n-1)}}$ und $E = \frac{\varepsilon}{\sqrt{n}}$ anzuwenden, wo ε und E die mittleren Fehler der Einzelbestimmung bzw. des Mittelwertes, S die Summe der Fehlerquadrate und n die Zahl der Beobachtungen sind, so würde sein: $\varepsilon = \pm 0{\cdot}13$ und $E = \pm 0{\cdot}04$.

[3] O. Sackur, Nernst-Festschrift 1912, S. 405; Ann. d. Phys. **40**, 67 (1913); Tetrode, Ann. d. Phys. **38**, 434 (1912); **39**, 255 (1912); O. Stern, Physik. Zeitschr. **14**, 629 (1913); Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 135 und 219, 2. Aufl., W. Knapp, Halle 1924; F. Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 572 (1924).

atomigen Stoffes ist. Für Cl würde dies ergeben: $1{\cdot}59 + 1{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}5497 = 0{\cdot}74$. Die Abweichung gegenüber dem gefundenen Wert 1·68 ist, wie bereits K. Wohl hervorgehoben hat, eine sehr grosse; doch sind die Überlegungen, die zur obigen theoretischen Formel führen, keineswegs sicher.

Für die weiteren untersuchten Chloride liessen sich die thermodynamischen Berechnungen nur mehr oder minder näherungsweise durchführen, da die thermischen Daten nicht vollständig vorliegen. Es soll daher von dieser Berechnung abgesehen werden. Die Verfasser haben keinen Zweifel, dass bei genauer Kenntnis der thermischen Daten die thermodynamische Auswertung der übrigen von ihnen gemessenen Reduktionsgleichgewichte mit dem Nernstschen Wärmesatz eine gleich gute Übereinstimmung zeigen wird.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1. Es wurden die Gleichgewichte des Typus:

$$MeCl_2 + H_2 \rightleftarrows Me + 2\,HCl$$

bei $AgCl$, Cu_2Cl_2, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$ zwischen etwa 300° C und 750° C und 1 Atm. Druck bestimmt.

2. Es wurden die Tensionen des zweiatomigen Chlors über den genannten Chloriden, sowie über $AuCl$, $HgCl$ und $ZnCl_2$ aus Reduktionsgleichgewichten und elektromotorischen Kräften von wässerigen Ketten und Schmelzketten sowie die zugehörigen Tensionen des einatomigen Chlors mittels der von K. Wohl bestimmten Cl_2-Dissoziation berechnet.

3. In dem untersuchten Temperaturintervall überwiegen bei $AuCl$ die Tensionen des zweiatomigen Chlors stark die Tensionen des einatomigen Chlors, bei $AgCl$ und $HgCl$ sind sie von gleicher Grössenordnung, bei den übrigen überwiegen die Tensionen des einatomigen Chlors stark.

4. Bei $AgCl$, $HgCl$ und $PbCl_2$ liegen die thermischen Daten mit genügender Genauigkeit vor, so dass die thermodynamische Berechnung der Chlortensionen streng durchführbar ist. Die Messungen an den drei genannten Chloriden ergaben die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors zu $1{\cdot}99 \pm 0{\cdot}18$ (maximale Abweichung), die des einatomigen Chlors zu $1{\cdot}68 \pm 0{\cdot}26$ (maximale Abweichung). Die Übereinstimmung der Konstanten bei den drei genannten Chloriden durch ein grosses Temperaturintervall stellt eine sehr gute Bestätigung des Nernstschen Wärmetheorems dar.

Danzig-Langfuhr, Analyt. Abt. d. anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.

Oktober 1925.

Die Kristallstrukturen von Berylliumoxyd und Berylliumsulfid.

Von

William Zachariasen.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 25.)

Einleitung.

Es wurde vor kurzer Zeit vom Verfasser das Berylliumoxyd zur Untersuchung aufgenommen, und zwar in der Absicht, eine eventuelle Dimorphie dieses Körpers nachzuweisen. Eine kurze Mitteilung dieser Arbeit ist in „Norsk geologisk tidsskrift", Bd. VIII, S. 189 (1925) veröffentlicht worden. Später wurde nach einem Vorschlag von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt auch das Berylliumsulfid zur Untersuchung aufgenommen.

Die Arbeiten wurden im Mineralogischen Institut der Universität Oslo ausgeführt, dessen Direktor, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt ich für sein reges Interesse an vorliegender Arbeit zu Dank verpflichtet bin. Ich benutze auch diese Gelegenheit, den Herren cand. real. T. Barth und Dr. G. Lunde meinen besten Dank auszusprechen, Herrn cand. Barth für die Aufnahme der Diagramme und Herrn Dr. Lunde für die Herstellung der Berylliumsulfidpräparate.

Die benutzten Debye-Scherrer-Kameras waren mittels mehreren Aufnahmen von Steinsalz geeicht. Als Strahlenquelle diente die Kupferantikathode einer modifizierten Hadding-Siegbahn-Metallröntgenröhre. Den Berechnungen wurden die Wellenlängen $CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å und $CuK\beta = 1{\cdot}389$ Å zugrunde gelegt.

Bei Berechnung der $\sin^2$-Werte wurden zwei Korrektionen angebracht, nämlich die Haddingkorrektion für Stäbchendicke (sie beträgt bei allen Aufnahmen 1·1 mm) und die Divergenzkorrektion, deren Grösse nach der von V. M. Goldschmidt[1]) vorgeschlagenen Methode bestimmt wurde.

[1]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium, Vid. Selsk. Skr. Math. Nat. Kl. 1923, No. 2, S. 7.

Darstellung der Präparate.

Das Oxyd.

Präparat A. Herr Prof. V. M. Goldschmidt ist so gütig gewesen mir diese Probe darzustellen[1]. Das durch Erhitzen von Berylliumkarbonat (Kahlbaum) erhaltene, scheinbar amorphe Oxyd wurde im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen[2]. Im Mikroskop zeigte sich dieses Präparat als völlig kristallisiert, und zeigte dieselben optischen Eigenschaften, die in der Literatur dem Berylliumoxyd zugeschrieben werden[3].

Präparat B. Durch zweistündiges Erhitzen von Berylliumkarbonat bei 400° C wurde das Präparat B erhalten. Die Probe enthielt keine Spur von CO_2 und war anscheinend amorph.

Das Sulfid.

Berylliumsulfid ist früher von Wöhler[4], Lebeau[5], K. Mieleitner und H. Steinmetz[6] und von Wilhelm Biltz[7] dargestellt worden. Lebeau, Mieleitner und Steinmetz geben an, dass Berylliumsulfid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Berylliumchlorid erhalten wurde. Mieleitner und Steinmetz beschreiben das Sulfid als eine weisse, amorphe Masse, die an feuchter Luft langsame Schwefelwasserstoff-Entwicklung erzeugt. Die Dichte wird $> 1{\cdot}29$ angegeben. Sowohl Wöhler als auch W. Biltz haben das Sulfid durch Reaktion vom metallischen Beryllium mit Schwefeldampf dargestellt. Lebeau gibt an, dass er auch das Berylliumsulfid aus Karbid durch Erhitzen mit Schwefeldampf bis 1000° C erhalten hat.

Metallisches Beryllium[8] wurde in einem Porzellanschiff im Quarzrohr 20 Minuten im H_2S-H_2-Strom (auf Vorschlag von V. M. Goldschmidt wurde H_2 über S bei 400° C geleitet) geglüht; das Präparat A wurde bei 1000° C dargestellt, das Präparat B bei 900° C.

---

[1] Die Methode ist von V. M. Goldschmidt beschrieben worden: V. M. Goldschmidt, F. Ulrich und T. Barth: Zur Kristallstruktur der Oxyde der seltenen Erdmetalle. Vid. Akad. Skr. Math. Nat. Kl. 1925, No. 5, S. 7.

[2] Der Schmelzpunkt wird zu $2400 \pm 100°$ C oder zu 2525° C angegeben. Landolt-Börnsteins Tabellen 1923, 5. Aufl., S. 336.

[3] E. Mallard. Auszug Zeitschr. f, Krist. **15**, 650 (1889). Doppelbrech. $+ \omega = 1{\cdot}719$, $\varepsilon = 1.733$.

[4] Pogg. Ann. **13**, 577 (1828).

[5] Ann. Chim. Phys. **16**, (7), 457 (1899).

[6] Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 92 (1913).

[7] Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 438 (1913).

[8] Ein Präparat grobkörnigen Metalls (Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz), das uns durch Prof. Dr. G. v. Hevesy, Kopenhagen, liebenswürdigst überlassen wurde.

Das erhaltene Sulfid stellt eine graue, gesinterte Masse dar, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Auch an feuchter Luft wurden Spuren von H_2S-Entwicklung nachgewiesen, was vielleicht auf geringe Verunreinigungen des angewandten metallischen Berylliums zurückzuführen ist. Es zeigte sich durch die Röntgenaufnahmen, dass Präparat B noch kleine Mengen von Metall enthielt, während das bei höherer Temperatur dargestellte Präparat A völlig rein war.

Die Proben schienen optisch isotrop zu sein; die Lichtbrechung war höher als 1·740. (Die optischen Untersuchungen wurden von V. M. Goldschmidt ausgeführt.)

Die Kristallstruktur von Berylliumoxyd.

Tabelle 1 enthält die Resultate der Ausmessung und Berechnung einer Aufnahme des Präparats A. Spannung 39 KV., Stromstärke 18 Milliamp., Belichtungsdauer 1 Stunde. Der Film ist in Fig. 1 abgebildet.

Sämtliche Linien des Diagramms liessen sich restlos identifizieren unter Annahme einer hexagonalen, quadratischen Form, $\frac{c}{a} =$ etwa 1·6 und zwei Moleküle BeO im Elementarparallelepiped. Nachdem die Millerschen Indizes der reflektierenden Flächen auf diese Weise festgestellt waren, liessen sich die genauen quadratischen Formen berechnen. Es ergab sich:

$$\text{für die } \alpha\text{-Linien: } \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}1088\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0307\,l^2,$$

$$\text{für die } \beta\text{-Linien: } \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}0886\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0250\,l^2.$$

Die Konstanten der quadratischen Formen sind unabhängig voneinander bestimmt worden und entsprechen

$$\mathbf{a = 2{\cdot}694\,\text{Å}, \quad c = 4{\cdot}392\,\text{Å}, \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}630.}$$

Mallard[1]) hat durch Winkelmessungen an Berylliumoxydkristallen $\frac{c}{a} = 1{\cdot}6305$ gefunden. Es lässt sich mittels obiger Gitterdimensionen die Dichte zu 3·00 berechnen. Die meisten Angaben liegen um 3·01 herum.

Es sollen also zwei Moleküle BeO im hexagonalen Elementarparallelepiped untergebracht werden. Da Berylliumoxyd in der di-

[1]) Loc. cit.

Tabelle 1.
Linienverzeichnis für Berylliumoxyd (Präparat A).
Effektiver Kameradurchmesser 57·85 mm.

Linien-abstand in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ korr. $K = 0{\cdot}10^\circ$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot 10^4$		Fläche	Intensität	
		gef.	ber.		beob.	ber.
36·0	17·18	873	886	$\beta\,10\bar{1}0$	1	2·2
38·5	18·42	998	999	$\beta\,0002$	$^1/_2$—1	1·1
40·2	19·26	1088	1088	$\alpha\,10\bar{1}0$	5	6·8
42·9	20·51	1227	1228	$\alpha\,0002$	3	4·4
45·5	21·89	1390	1395	$\alpha\,10\bar{1}1$	5	7·3
53·1	25·65	1874	1885	$\beta\,10\bar{1}2$	$^1/_2$ diffus	1·0
59·3	28·72	2309	2315	$\alpha\,10\bar{1}2$	$2^1/_2$	3·0
63·7	30·90	2638	2657	$\beta\,11\bar{2}0$	1	2·3
70·2	34·12	3147	3134	$\beta\,10\bar{1}3$	1	2·5
71·5	34·76	3251	3264	$\alpha\,11\bar{2}0$	4	7·2
76·4	37·19	3654	3656	$\beta\,11\bar{2}2$	$^1/_2$	1·5
78·9	38·43	3863	3850	$\alpha\,10\bar{1}3$	4	7·8
84·7	41·30	4355	4352	$\alpha\,20\bar{2}0$	1	1·3
86·3	42·09	4494	4492	$\alpha\,11\bar{2}2$	$3^1/_2$	5·9
88·2	43·03	4657	4659	$\alpha\,20\bar{2}1$	1—$1^1/_2$	1·3
91·2	44·52	4917	4910	$\alpha\,0004$	0—$^1/_2$	0·2
98·9	48·33	5580	5580	$\alpha\,20\bar{2}2$	$^1/_2$—1	1·3
101·5	49·62	5803	5790	$\beta\,20\bar{2}3$	$^1/_2$	1·3
103·8	50·76	5999	5998	$\alpha\,10\bar{1}4$	0—$^1/_2$	0·3
109·2	53·43	6450	6449	$\beta\,21\bar{3}1$	0—$^1/_2$	0·9
117·9	57·74	7158	7114	$\alpha\,20\bar{2}3$	$3^1/_2$	6·9
124·3	60·91	7636	7615	$\alpha\,21\bar{3}0$	2	3·0
128·7	63·09	7953	7922	$\alpha\,21\bar{3}1$	$2^1/_2$	4·7

hexagonal-pyramidalen Symmetrieklasse kristallisiert, kommen nur die folgenden Raumgruppen in Betracht:

$$\begin{aligned}
C_{6v}^1:&\quad Be[(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0)\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,0)] &&O[(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,p)\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p)]\\
C_{6v}^2 = C_{6v}^3:&\quad Be[(0\,0\,0)\,(0\,0\,\tfrac{1}{2})] &&O[(0\,0\,p)\,(0\,0\,p+\tfrac{1}{2})]\\
C_{6v}^4\ \mathrm{I}:&\quad Be[(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0)\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{2})] &&O[(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,p)\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p+\tfrac{1}{2})]\\
\mathrm{II}:&\quad Be[(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,0)\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{2})] &&O[(0\,0\,p)\,(0\,0\,p+\tfrac{1}{2})]\\
\mathrm{III}:&\quad Be[(0\,0\,0)\,(0\,0\,\tfrac{1}{2})] &&O[(\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,p)\,(\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,p+\tfrac{1}{2})]
\end{aligned}$$

Die zwei *Be*- bzw. *O*-Atome sind strukturell gleichwertig angenommen worden. Zur Berechnung der Intensitäten wurde der übliche Ausdruck

$$J \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}} \cdot s \cdot \frac{1 + \cos^2\vartheta}{2\cos\frac{\vartheta}{2}}$$

benutzt. Das Reflexionsvermögen für Beryllium bzw. für Sauerstoff wurde für den Fall eines Ionengitters proportional 1 und 5, und für den Fall eines Atomgitters proportional 1 und 2 gesetzt.

Diskussion der Raumgruppen.

C_{6v}^1. Auf dem Film treten die Reflexionen der Flächen $11\bar{2}0$ und $10\bar{1}3$ mit derselben Schwärzung auf. Diese Erscheinung kann nach dieser Raumgruppe nicht erklärt werden, was aus folgender Überlegung hervorgeht. $J_{11\bar{2}0}$ wird von p nicht beeinflusst und beträgt sowohl im Falle eines Atomgitters als im Falle eines Ionengitters 7·2, nach der oben angeführten Formel berechnet. Die Fläche $10\bar{1}3$ reflektiert am stärksten, wenn $p = 0$ ist, und man bestimmt den Maximalwert von $J_{10\bar{1}3}$ zu 3·0, also weniger als die Hälfte von $J_{11\bar{2}0}$.

$C_{6v}^2 = C_{6v}^3$. Auch diese Möglichkeit kann mit den beobachteten Daten nicht in Einklang gebracht werden. Nach der Punktanordnung dieser Raumgruppe müssen nämlich die Reflexionen von allen Flächen mit ungeradem l fortfallen, was nicht zutrifft.

C_{6v}^4. Die drei Strukturtypen dieser Raumgruppe erklären restlos die im Film fehlenden Indizeskombinationen. Der Strukturfaktor wird nämlich für die Flächen 0001, 0003, $11\bar{2}1$, $11\bar{2}3$ und 0005 gleich Null.

Da die Reflexionen der Flächen der Prismenzone vom Parameter unabhängig sind, habe ich mittels diesen Flächen eine erste Auswahl der drei Strukturtypen treffen können.

Tabelle 2. Zur Auswahl der Atomlagen in C_{6v}^4.

Fläche	Strukturamplitude			Intensität						
				Ionengitter			Atomgitter			Beob.
	C_{6v}^4 I	C_{6v}^4 II	C_{6v}^4 III	I	II	III	I	II	III	
$10\bar{1}0$	$-Be-O$	$-Be+2O$	$2Be-O$	6·8	15·3	1·7	6·8	6·8	0	5
$11\bar{2}0$	$2Be+2O$	$2Be+2O$	$2Be-2O$	7·2	7·2	7·2	7·2	7·2	7·2	4
$20\bar{2}0$	$-Be-O$	$-Be+2O$	$2Be-O$	1·3	3·0	0·3	1·3	1·3	0	1
$21\bar{3}0$	$-Be-O$	$-Be+2O$	$2Be-O$	2·9	6·6	0·7	2·9	2·9	0	2

Be und *O* in obiger Tabelle ersetzen die respektiven Elektronenzahlen. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die Anordnung C_{6v}^4 III ausgeschlossen werden kann.

C_{6v}^4 **II.** Bei Flächen mit ungeradem l stammen die Reflexionen nur aus den Berylliumatomen, die keinen Freiheitsgrad besitzen. Vergleicht man im Falle des Ionengitters die Flächen $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}1$,

deren Reflexionen im Diagramm etwa dieselbe Schwärzung besitzen, ergibt sich:

Tabelle 3. C_{6v}^4 II (Ionengitter).

Fläche	Struktur-amplitude	Intensität	
		ber.	beob.
$10\bar{1}0$	$-Be+2O$	15·2	5
$10\bar{1}1$	$-Be\,\mathrm{i}.\sqrt{3}$	0·8	5

Um die Unbrauchbarkeit dieser Struktur auch im Falle des Atomgitters nachzuweisen, können die Flächen $11\bar{2}0$ und $10\bar{1}3$ benutzt werden.

Tabelle 4. C_{6v}^4 II (Atomgitter).

Fläche	Struktur-amplitude	Intensität	
		ber.	beob.
$11\bar{2}0$	$2Be+2O$	7·2	4
$10\bar{1}3$	$-Be\,\mathrm{i}.\sqrt{3}$	1·0	4

C_{6v}^4 **I.** Es bleibt demnach nur diese Raumgruppe zurück, die Atome können aber entweder im ionisierten oder im neutralen Zustande vorhanden sein.

Setzt man ionisierte Atome voraus, ergibt sich aus Tabelle 5, dass p zwischen $^1/_4$ und $^1/_3$ die beste Übereinstimmung gibt.

Tabelle 5. Zur Parameterbestimmung im C_{6v}^4 I (Ionengitter).

Parameter	Intensität					
	berechnet			beobachtet		
	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$11\bar{2}2$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$11\bar{2}2$
0	7·2	9·0	10·4			
$^1/_6$	7·2	4·0	6·1			
$^1/_4$	7·2	6·5	4·6	4	4	$3^1/_2$
$^1/_3$	7·2	9·0	6·1			
$^3/_8$	7·2	8·2	7·5			
$^1/_2$	7·2	4·0	10·4			

Berechnet man mit $p = {^1/_4}$ die Intensitäten der Reflexionen von $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}1$ (stets Ionengitter vorausgesetzt), erhält man das folgende Verhältnis: $J_{10\bar{1}0} : J_{10\bar{1}1} = 5 : 16$, während die Diagramme $J_{10\bar{1}0} : J_{10\bar{1}1} = 5 : 5$ verlangen. Führt man die Berechnung mit anderen Parameterwerten aus, erhält man immer für $J_{10\bar{1}1}$ mehr als den doppelten Wert

von $J_{10\bar{1}0}$. Dieser Widerspruch zwingt uns, die Voraussetzung eines Ionengitters aufzugeben.

Nehmen wir aber an, dass die Atome im neutralen Zustande vorhanden sind, finden wir aus Tabelle 6, dass $p = {}^3/_8$ das richtige Intensitätsverhältnis zwischen den Reflexionen der Flächen $11\bar{2}0$, $10\bar{1}3$ und $11\bar{2}2$ liefert.

Tabelle 6. Zur Parameterbestimmung in C_{6v}^4 I (Atomgitter).

Parameter	Intensität					
	berechnet			beobachtet		
	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$11\bar{2}2$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$	$11\bar{2}2$
0	7·2	9·0	10·4			
$^1/_8$	7·2	2·2	5·9			
$^1/_4$	7·2	5·0	1·2			
$^1/_3$	7·2	9·0	3·5			
$^3/_8$	7·2	7·8	5·9	4	4	$3^1/_2$
$^1/_2$	7·2	1·0	10·4			

In der letzten Spalte der Tabelle 1 sind die mit $p = {}^3/_8$ berechneten Schwärzungen aufgeführt. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Nach dem oben Gesagten scheint es berechtigt, neutrale Atome anzunehmen. In den letzten Jahren ist aber von verschiedenen Forschern auf Grund experimenteller Daten wiederholt hervorgehoben, dass das Reflexionsvermögen der Atome nicht wie früher proportional der Elektronenzahl angenommen werden darf, sondern mit steigender Ordnungszahl verhältnismässig grösser wird. Es kann durch Tabelle 7 gezeigt werden, dass diese neue Annahme des Reflexionsvermögens keine Änderungen in der von mir bereits gezogenen Schlussfolgerung verursacht.

Nur das Verhältnis $\frac{O}{Be} = \frac{2}{1}$ und $\frac{O}{Be} = \frac{3}{1}$ ist mit den beobachteten Daten vereinbar. Es entsprechen ja diese beiden Fälle einem Atomgitter.

Der Beweis, dass im Berylliumoxyd nicht Ionen, sondern Atome vorliegen, dürfte von grossem, theoretischen Interesse sein. Nicht einfache elektrostatische Anziehung, sondern Bindekräfte anderer Art müssen bei dieser Struktur als Gitterkräfte auftreten. Die grosse Härte der Berylliumoxydkristalle, sie übersteigt 8, dürfte wahrscheinlich in diesen Verhältnissen ihre Erklärung finden.

Tabelle 7.

Intensitäten für $p = \frac{3}{8}$, mit verschiedenem Verhältnis des Streuvermögens der Sauerstoff- und Berylliumatome.

Fläche	$\frac{O}{Be} = \frac{2}{1}$	$\frac{O}{Be} = \frac{3}{1}$	$\frac{O}{Be} = \frac{5}{1}$	$\frac{O}{Be} = \frac{8}{1}$	Intensität beob.
$10\bar{1}0$	6·8	6·8	6·8	6·8	5
0002	4·4	4·9	5·7	6·3	3
$10\bar{1}1$	7·3	11·3	16·0	20·3	5
$10\bar{1}2$	3·0	3·5	4·0	4·4	$2^1/_2$
$11\bar{2}0$	7·2	7·2	7·2	7·2	4
$10\bar{1}3$	7·8	8·0	8·2	8·4	4
$20\bar{2}0$	1·3	1·3	1·3	1·3	$^1/_2$—1
$11\bar{2}2$	5·9	6·6	7·5	8·4	$3^1/_2$
$20\bar{2}1$	1·3	2·9	4·0	5·1	1—$1^1/_2$
0004	0·2	0·4	0·8	1·0	0—$^1/_2$
$20\bar{2}2$	1·3	1·5	1·8	1·9	$^1/_2$—1
$10\bar{1}4$	0·3	0·6	1·1	1·4	0—$^1/_2$
$20\bar{2}3$	6·9	7·1	7·4	7·5	$3^1/_2$
$21\bar{3}0$	3·0	3·0	3·0	3·0	2
$21\bar{3}1$	4·7	7·4	9·1	13·9	$2^1/_2$

Aufnahme an dem feinkörnigen Präparat B.

Die Aufnahmebedingungen waren: Spannung 37 KV, Stromstärke 18 Milliamp., Belichtungsdauer $1^1/_2$ Stunde. Das Diagramm ist in Fig. 2 abgebildet. Sämtliche Linien dieses Films zeigen eine ausserordentliche Breite, und die Linienzahl, welche auf Diagramm I beobachtet wurde, ist in bemerkenswerter Weise reduziert worden. Durch Vergleich der zwei Filme ergibt sich weiter, dass die Intensitätsverteilung gleichfalls eine andere ist. Die Verschiebung der Schwärzungen geht aus Tabelle 8 sehr deutlich hervor. Es sind in dieser Tabelle nur die α-Linien aufgeführt.

Schon die mikroskopische Untersuchung wies darauf hin, dass ein sehr feinkörniges Präparat vorlag. Es ist ja bereits bekannt, dass geringe Teilchengrösse diffuse Linien in der Debye-Scherrer-Aufnahme veranlasst. [Beispielsweise Aufnahmen von kolloiden Goldteilchen[1].] Man war aber bis jetzt nicht auf die abweichende Verteilung der Intensitäten in einer derartigen Aufnahme aufmerksam.

Mittels der bekannten Formel für die Breite der Reflexionslinien[1]) liess sich die mittlere Korngrösse ungefähr zu 50 Å bestimmen. Ein

[1]) Scherrer in R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 387 (1920).

Tabelle 8. Linienverzeichnis für Berylliumoxyd (Präparat B).
Effektiver Kameradurchmesser 57·45 mm.

Fläche	Linien-abstand in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ korr. $K = 0{\cdot}20°$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Intensität beob.	
			gef.	ber.	Präparat B	Präparat A
$10\bar{1}0$	40·0	19·25	0·109	0·109	5	5
$10\bar{1}1$	45·0	21·7	0·137	0·139	$4^1/_2$	5
$10\bar{1}2$	59·0	28·7	0·231	0·232	$1^1/_2$	$2^1/_2$
$11\bar{2}0$	71·0	34·9	0·327	0·326	$3^1/_2$	4
$10\bar{1}3$	78·5	38·7	0·386	0·385	$1^1/_2$	4
$11\bar{2}2$	86.0	42·2	0·451	0·449	2	$3^1/_2$
$20\bar{2}3$	117·5	57·9	0·718	0·711	1	$3^1/_2$

Kriställchen dieser Grösse enthält demnach etwa 15 Elementarbereiche in jeder Richtung; die meisten Teilchen dürften aber noch kleiner sein.

Es ist ja unmittelbar einleuchtend, dass je komplizierter die Millerschen Indizes einer Fläche werden, je grösser muss die Anzahl der Elementarparallelepipede eines Kriställchens sein, um eine Reflexion dieser Fläche zu ermöglichen. Infolgedessen müssen viel mehr Elementarparallelepipede im Einzelkristall vorhanden sein, um eine Reflexion der Fläche $10\bar{1}3$ als einer von $10\bar{1}0$ hervorzubringen. Viele der Kriställchen, die eine Reflexion der Fläche $10\bar{1}0$ hervorbringen können, enthalten aber zu wenig Elementarbereiche, um auch für $10\bar{1}3$ reflektieren zu können, was im Vergleich mit Aufnahmen an gröber kristallisiertem Materiale eine Herabsetzung der Intensität von der Reflexion der Fläche $10\bar{1}3$ gegenüber der von der Fläche $10\bar{1}0$ stammenden verursacht.

Tabelle 8 zeigt, dass obige Schlussfolgerung der Wirklichkeit entspricht. Die Intensitäten der Reflexionen von $20\bar{2}3$ und von $10\bar{1}3$ sind nämlich am stärksten reduziert worden, die von $11\bar{2}2$, $10\bar{1}2$, $11\bar{2}0$ und $10\bar{1}1$ aber weniger.

Schon mehrere Forscher haben die Kristallstruktur von Berylliumoxyd erörtert. W. Gerlach[1]) hat mitgeteilt, dass er eine reguläre Modifikation dieses Körpers mit Steinsalzstruktur gefunden hat. Die beobachteten Schwärzungen seiner Aufnahme sind aber mit einer Steinsalzstruktur unvereinbar. Die Gitterdimensionen der hexagonalen Modifikation sind zuerst von L. W. McKeehan[2]) bestimmt worden. Er fand $a = 2{\cdot}696$ Å und $\frac{c}{a} = 1{\cdot}63$. Intensitätsberechnungen werden

[1]) Zeitschr. f. Physik **9**, 184.
[2]) Proc. Nat. Acad. of Scienc. U.S.A. **8**, 270 (1922).

nicht angegeben. Schon bevor meine Mitteilung in „Norsk geologisk Tidsskrift" (loc. cit.) über das Berylliumoxyd erschienen war, hat G. Aminoff[1]) das Berylliumoxyd als Mineral entdeckt und dieses natürliche Material für Strukturuntersuchungen benutzt. Das Mineral wurde von ihm Bromellit genannt. Aminoff gelangt zu derselben Raumgruppe wie ich, setzt aber nur ionisierte Atome voraus, aus welchem Grunde keine gute Übereinstimmung der Intensitäten erreicht wird. Die von ihm beobachteten Schwärzungen sind mit denen von mir angeführten fast identisch.



Fig. 1. Berylliumoxyd, Präparat A.



Fig. 2. Berylliumoxyd, Präparat B.

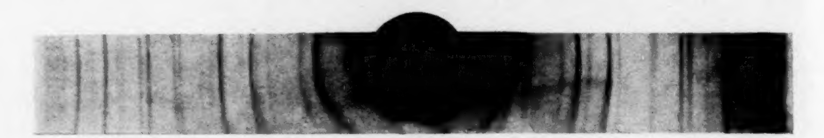


Fig. 3. Berylliumsulfid, Präparat A.

Die Atomanordnung von Berylliumsulfid.

Es wurden von den Präparaten A und B zwei Pulverphotogramme aufgenommen. Der Debye-Scherrer-Film des reinen Sulfids ist in Fig. 3 abgebildet. Die Aufnahmebedingungen waren: Spannung 38 KV., Stromstärke 20 Milliamp. Belichtungsdauer 2 Stunden. Die Ergebnisse der Ausmessung und Berechnung des reproduzierten Diagramms sind in der Tabelle 9 mitgeteilt. Es liessen sich restlos sämtliche auftretende Linien durch reguläre quadratische Form identifizieren. Die Konstanten folgender quadratischen Formen entsprechen $a = 4{\cdot}853$ Å:

für α-Linien: $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}02514\,(h^2 + k^2 + l^2)$,

[1]) Zeitschr. f. Krist. **62**, 113 (1925).

für β-Linien: $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}02044\,(h^2 + k^2 + l^2)$.

Aus der Aufnahme an dem Präparat B wurde $a = 4{\cdot}846$ Å gefunden. Als Kantenlänge des Elementarwürfels wurde $\boldsymbol{a} = \mathbf{4{\cdot}85}$ Å als Mittel angenommen.

Tabelle 9. Linienverzeichnis für Berylliumsulfid (Präparat A). Effektiver Kameradurchmesser 57·45 mm.

Fläche	Linienabstand in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ korr. $K = 0{\cdot}70°$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = (h^2+k^2+l^2)\,\frac{\lambda^2}{4a^2}$	α-Linien	β-Linien	Intensität beob.
(111) β	31·2	14·32	0·0612 =		3 · 0·02040	2
(111) α	34·3	15·86	0·0746 =	3 · 0·02488		3½
(200) α	39·3	18·36	0·0992 =	4 · 0·02480		2½
(220) β	50·1	23·75	0·1622 =		8 · 0·02027	2½
(220) α	55·9	26·64	0·2011 =	8 · 0·02514		5
(311) β	59·2	28·29	0·2246 =		11 · 0·02042	2½
(311) α	66·1	31·73	0·2767 =	11 · 0·02515		5
(222) α	69·3	33·33	0·3019 =	12 · 0·02516		2
(331) β	79·8	38·56	0·3886 =		19 · 0·02045	2
(400) α	81·5	39·41	0·4030 =	16 · 0·02519		2
(331) α	90·25	43·77	0·4786 =	19 · 0·02519		3
(422) β	91·8	44·50	0·4913 =		24 · 0·02047	2
(420) α	93·0	45·15	0·5027 =	20 · 0·02513		2½
(511) (333) β	98·6	47·94	0·5512 =		27 · 0·02041	2
(422) α	104·7	50·99	0·6038 =	24 · 0·02516		3
(440) β	110·6	53·93	0·6534 =		32 · 0·02042	1½
(511) (333) α	113·8	55·48	0·6789 =	27 · 0·02515		3
(531) β	118·2	57·72	0·7148 =		35 · 0·02042	2
(442) (600) β	121·1	59·17	0·7374 =		36 · 0·02048	1

Um nun die Anzahl der Moleküle *BeS* in der Elementarzelle festzustellen, wurde die Dichte der benutzten Probe bestimmt. Es wurde die Bestimmung nach der Schwebemethode vorgenommen. Das metallfreie Präparat (A) wurde durch Kochen in Toluol von eventuellen Gaseinschlüssen befreit. Als Mittel von drei unabhängigen Bestimmungen ergab sich $\boldsymbol{D} = \mathbf{2{\cdot}36}$.

Mit Hilfe dieses Werts berechnet man $n = 3{\cdot}97$, also 4 Moleküle *BeS* im Elementarwürfel. Wie aus Tabelle 9 hervorgeht, zeigen die Millerschen Indizes der reflektierenden Flächen das typische Bild eines flächenzentrierten Raumgitters.

Es sind nur die folgenden zwei Möglichkeiten, die obige Bedingungen erfüllen:

I. $Be\,(0\,0\,0)\,(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)\,(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})\,(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})\quad S\,(\frac{1}{2}\,0\,0)\,(0\,\frac{1}{2}\,0)\,(0\,0\,\frac{1}{2})\,(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$,

II. $Be\,(0\,0\,0)\,(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)\,(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})\,(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})\quad S\,(\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4})\,(\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4})\,(\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4})\,(\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4})$.

Fall I führt zu einer Anordnung des $NaCl$-Typus,

Fall II dagegen zu einer Zinkblendestruktur.

Eventuelle subjektive Fehler der Intensitätsabschätzung wurden durch Ausphotometrieren der Filme eliminiert. Ein Registramm, von Herrn T. Barth aufgenommen, ist in Fig. 4 abgebildet[1]).

In der Tabelle 10 sind für sämtliche im Film auftretenden α-Linien die Schwärzungen mittels der üblichen Formel berechnet.

Es kann sofort die $NaCl$-Anordnung ausgeschlossen werden. Eine Entscheidung zwischen Ionen- und Atomgitter, die bei Berylliumoxyd möglich war, kann in diesem Falle wegen der kleinen Differenzen nicht durchgeführt werden. Die Zinkblendeanordnung ist aber sicher festgestellt.

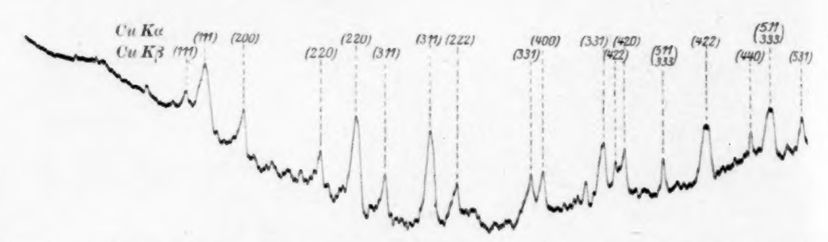


Fig. 4. Photometrisches Registramm von Debye-Scherrer-Aufnahme des Berylliumsulfids.

Tabelle 10. Zur Auswahl der Atomlagen für Berylliumsulfid.

Fläche	Intensität ber.				Intensität beob.
	Steinsalzstruktur		Zinkblendestruktur		
	Atomgitter	Ionengitter	Atomgitter	Ionengitter	
111	5·0	5·0	5·0	5·0	$3^1/_2$
200	7·5	3·9	1·5	2·0	$2^1/_2$
220	6·6	3·3	3·5	2·8	5
311	3·2	3·0	3·2	3·2	5
222	2·7	1·4	0·5	0·7	2
400	1·4	0·7	0·7	0·6	2
331	1·8	1·7	1·9	1·9	3
420	4·8	2·7	1·0	1·4	$2^1/_2$
422	4·8	2·4	2·6	2·1	3
511, 333	2·5	2·3	2·5	2·5	3

[1]) Für die beobachteten Intensitäten der Tabellen 9 und 10 sind direkt die Höhen der Ausschläge im Registramm über die Allgemeinschwärzung angegeben. Ich möchte ausdrücklich betonen, dass ich damit keine quantitativen Werte angeben will und dass nur die Intensitäten der nahe beisammenliegenden Linien direkt vergleichbar sind.

Zusammenfassung.

1. Eine reguläre Modifikation von Berylliumoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Hexagonales Berylliumoxyd wurde sowohl bei 2500° C als auch bei 400° C dargestellt.

2. Das hexagonale Berylliumoxyd hat folgende Kristallstruktur:
$a = 2{\cdot}694$ Å; $c = 4{\cdot}392$ Å; $Be\ (\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0)\ (\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2})$; $O\ (\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{8})\ (\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{7}{8})$.

3. Die beobachteten Schwärzungen sind nur mit der Annahme eines Atomgitters vereinbar, nicht mit der eines Ionengitters.

4. Es wurde beobachtet und erklärt, dass Aufnahmen an sehr feinkörnigen Präparaten eine abweichende Intensitätsverteilung erzeugen.

5. Berylliumsulfid kristallisiert regulär mit Zinkblendestruktur:

$$a = 4{\cdot}85 \text{ Å}.$$

6. Die Dichte des Berylliumsulfids wurde zu 2·36 bestimmt.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
19. November 1925.

Über die Verbrennungswärme der Benzoesäure.

Von

W. Jaeger und H. v. Steinwehr.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 12. 12. 25.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Mitteilung der Herren Verkade und Coops[1]) über die Verbrennungswärme der Benzoesäure nötigt uns, auf diesen Gegenstand hier nochmals einzugehen. Wir benutzen aber gleich die Gelegenheit, noch einige diese Frage betreffenden neue Punkte zu erörtern.

1. Verbrennungswärme der Benzoesäure.

Für die Verbrennungswärme der Benzoesäure liegen zwei Bestimmungen vor, die in Betracht kommen, eine von Emil Fischer und Wrede 1909 in intern. Joule, die sich auf eine 1906 in der Reichsanstalt mittelst des Platinthermometers ausgeführte elektrische Eichung des Kalorimeters gründet, und die andere von Dickinson (Bureau of Standards in Washington) 1915 in 20°-Kalorien. Die „Commission pour l'établissement d'un étalon thermochimique" hat 1922 in Brüssel im Auftrage der „Union internationale de la chimie pure et appliquée", die 1922 in Lyon tagte[2]), einen vorläufigen Wert für die Verbrennungswärme der Benzoesäure festgesetzt, dem der amerikanische Wert zugrunde gelegt ist. In betreff der verschiedenen in der Literatur vorhandenen Angriffe gegen den Wert von Fischer und Wrede und die Eichung der Reichsanstalt sei auf unsere frühere Mitteilung[3]) verwiesen, in der diese Literaturstellen zum Teil abgedruckt sind, und in der die Haltlosigkeit der Angriffe dargetan wurde. In der oben angegebenen Veröffentlichung von Verkade und Coops sind diese Angriffe erneuert und verstärkt worden; im folgenden seien einige Sätze aus dieser Mitteilung angeführt, in denen die Behauptungen näher formuliert sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 123 (1925).

[2]) Aber mit Auschluss Deutschlands.

[3]) W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 59 (1924).

S. 127: „Nach der Konferenz der ‚Union internationale' von 1922 veröffentlichte Untersuchungen haben wiederum einmal die Zuverlässigkeit von Dickinsons Arbeit und demgemäss die Unrichtigkeit der Arbeit von Fischer und Wrede-Jaeger und v. Steinwehr erkennen lassen."

S. 128: „Weiter konnte Swientoslawski scharf und deutlich dartun, dass einerseits bei der elektrischen Eichung des kalorimetrischen Systems durch Jaeger und v. Steinwehr sich ein systematischer Fehler eingeschlichen hat, andererseits die von Fischer und Wrede bei ihren Verbrennungen benutzte Benzoesäure eine Verunreinigung enthalten haben muss, wodurch deren Verbrennungswärme im Vergleich mit der von Rohrzucker und Naphthalin um etwa 2 Promille zu niedrig gefunden wurde. Die ziemlich gute Übereinstimmung der von Fischer und Wrede und von Dickinson gefundenen Verbrennungswärme von Benzoesäure, welche die Grundlage der Jaeger und v. Steinwehrschen Betrachtungen bildet, ist nur ein Zufall; sie wird durch teilweise Kompensation der beiden Fehler verursacht."

Die Verfasser halten sich also für berufen, über die Eichung der Reichsanstalt und die Messungen von Emil Fischer ein absprechendes Urteil zu fällen.

Hierzu ist zu bemerken: Zunächst entzieht sich ein Punkt völlig der Beurteilung durch andere Beobachter, nämlich die elektrische Eichung des Kalorimeters. Wie man sich auch zu den Zahlen von Fischer und Wrede stellen mag, irgendein Rückschluss auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der elektrischen Eichung kann daraus nicht gezogen werden. Deshalb ist es auch vollkommen abwegig, zu behaupten, dass sich zwei Fehler bei Fischer aufheben, von denen einer offenbar derjenige der Eichung sein soll. Auch Swientoslawski konnte daher unmöglich, wie oben behauptet wird, „scharf und deutlich dartun", dass sich bei der elektrischen Eichung ein systematischer Fehler eingeschlichen hat. In Wirklichkeit sagt er auch nur: „Il nous semble de plus en plus probable . . ."[1]).

Damit halten wir die Angriffe, soweit sie sich auf die elektrische Eichung der Reichsanstalt beziehen, für erledigt.

Im übrigen liegt aber auch kein Grund vor, die von Fischer und Wrede für die Benzoesäure angegebene Zahl für unrichtig anzusehen. Wie wir in der früheren Mitteilung gezeigt haben, ist der Unterschied zwischen dieser und der von Dickinson angegebenen Zahl nur gering

[1]) Vgl. unsere frühere Mitteilung, loc. cit., S. 62, Anm. 3.

und wird noch kleiner, wenn man die Angaben unter (2) in Rücksicht zieht. Der Einwand, dass sich bei Fischer zwei Fehler kompensieren, ist wie oben ausgeführt, hinfällig. Die Behauptung, dass Fischers Benzoesäure eine Verunreinigung enthalten haben müsse, ist in keiner Weise gestützt. Auch war Emil Fischer ein so sorgfältiger, den Durchschnitt überragender Chemiker, dass man ihm wirklich zutrauen darf, die von ihm benutzten Substanzen in einwandfreier Weise gereinigt und behandelt zu haben. Da der leider so früh dahingegangene Forscher sich nicht mehr selbst verteidigen kann, halten wir es für unsere Pflicht, den erhobenen Vorwurf zurückzuweisen.

Zu den übrigen Darlegungen in der Mitteilung der Verfasser, mit denen sie ihre Behauptungen zu stützen versuchen, möchten wir noch bemerken, dass es misslich ist, aus relativen Werten für die Verbrennungswärme verschiedener Substanzen einen Rückschluss auf die absolute Verbrennungswärme der Benzoesäure zu ziehen, zumal die anderen Substanzen ausser Benzoesäure von verschiedenen Autoren als weniger geeignet bezeichnet wurden, was sich auch in dem Beschluss der Kommission ausdrückt, die nur Benzoesäure als Normalsubstanz vorgeschlagen hat. Ausserdem haben die Verfasser die früheren Messungen der Verhältniszahlen fortgelassen, aus denen sich ein ganz anderes Bild ergibt[1]). Aus demselben Grunde kann auch die auf S. 125 herangezogene Übereinstimmung der von Swientoslawski und von Dickinson angegebenen Verbrennungswärme für Naphthalin nicht als Beweis für die Unrichtigkeit der Fischerschen Zahl herangezogen werden, um so weniger, als wenige Jahre vorher Swientoslawski für Benzoesäure einen Wert der Verbrennungswärme angegeben hat, der von dem von Dickinson gefundenen stark abweicht. Ausserdem hat Swientoslawski keinerlei Einzelheiten über seine Messungen mitgeteilt, so dass man sich über seine Arbeiten kein Urteil bilden kann.

Wir sind daher der Ansicht, dass die Behauptungen der Verfasser unzutreffend sind und dass kein Grund vorliegt, die elektrische Eichung der Reichsanstalt und die Fischersche Zahl für die Verbrennungswärme der Benzoesäure als minderwertig anzusehen.

2. Wert des Westonelements.

Für die Beurteilung der Übereinstimmung der von Fischer und Wrede einerseits und von Dickinson (Bureau of Standards, Wash-

[1]) Vgl. W. Swientoslawski, Bull. Soc. Chim. **31**, 657 (1922) und F. Henning, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 475 (1921).

ington) andererseits für die Verbrennungswärme der Benzoesäure gefundenen Werte ist ein wesentlicher Umstand bis jetzt noch nicht berücksichtigt worden. Dickinson hat seinen Wert auf die 20°-Kalorie zurückgeführt, Fischer und Wrede auf das internationale Joule. Aber das im Jahre 1906 benutzte internationale Joule ist nicht dasselbe, wie das heutige. Im Jahre 1911 ist der Wert der EMK des internationalen Westonelements auf Grund internationaler Übereinkunft auf 1·0183 intern. Volt bei 20° C festgesetzt worden[1]), während bis zu diesem Zeitpunkt in Deutschland der Wert 1·0186 intern. Volt Gültigkeit hatte. Dieser letztere Wert liegt auch der damaligen elektrischen Eichung des Fischerschen Kalorimeters[2]) und somit auch den Verbrennungswärmen von Fischer zugrunde. Es ist dabei zu beachten, dass der Wert des Normalelements in die elektrische Energie quadratisch eingeht. Dieser Umstand ist bei der Vergleichung der Zahlen zu berücksichtigen, worauf wir hier nicht näher eingehen wollen, da auch noch andere Faktoren in Betracht gezogen werden müssen. Ausserdem stimmt der Faktor, welcher von der „Union internationale“ zur Umrechnung des in 20°-Kalorien angegebenen Verbrennungswertes der Benzoesäure auf die 15°-Kalorie benutzt worden ist, nicht überein mit dem Faktor, den man nach den Messungen der Reichsanstalt über die Wärmekapazität des Wassers verwenden müsste. Kleine Unterschiede können auch durch die Verschiedenheit der Temperaturskalen in Deutschland und Amerika entstehen. Man ersieht hieraus, durch welche Faktoren die zum Vergleich gestellten, aber in verschiedenen Einheiten ausgedrückten Zahlen beeinflusst werden, so dass man nicht ohne weiteres angeben kann, um wieviel sie sich unterscheiden.

3. Trocknung der Benzoesäure.

Von wesentlicher Bedeutung für die Beurteilung der Übereinstimmung der Messungsergebnisse ist auch die Frage, ob die zu den Messungen benutzten Substanzen völlig übereinstimmten. Während heute durch das „Bureau de l'institut international d'etalons physico-chimiques“ in Brüssel eine einheitliche Benzoesäure bezogen werden kann, war dies zu der Zeit, als Fischer und Dickinson ihre Messungen anstellten, nicht der Fall. Aber nicht nur der Grad der Reinheit spielt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 674 (1911); Ann. d. Physik **34**, 376 (1911); Zeitschr. f. Instrk. **31**, 20 (1911).

[2]) W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Ann. d. Physik **21**, 48 (1906).

für die Verbrennungswärme eine Rolle, sondern auch der Grad der Trockenheit. Fischer und Wrede geben an, dass sie die Benzoesäure wochenlang über Phosphorpentoxyd getrocknet haben, bei Dickinson finden sich keine Angaben über die Art der Trocknung. Herr Verkade hat uns auf Befragen mitgeteilt, dass er nur einige Tage über Phosphorsäure getrocknet hat. Es fehlt bis jetzt ein Kriterium dafür, wie lange man die Benzoesäure trocknen muss, um eine gut definierte Substanz zu erhalten. Je trockener die Benzoesäure ist, einen um so höheren Wert muss man für die Verbrennungswärme erhalten.

Beiträge zur Röntgenspektralanalyse. II.

Von

Paul Günther.

Über die Verwendung der Methode der Silberkornzählung zur Photometrierung von Röntgenspektrallinien.

Von

Gertrud Wilcke.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 25.)

Um aus röntgenspektroskopischen Emissionslinien im Sinne der quantitativen chemischen Analyse Schlüsse ziehen zu können, ist es zunächst notwendig, die Beziehung zwischen den Atomkonzentrationen auf der Antikathode und der Intensität des charakteristischen Spektrums der einzelnen Atomarten zu kennen. Hier kann der Ansatz, dass die Intensität korrespondierender Spektrallinien im Verhältnis der Konzentrationen der sie aussendenden Atome stehe, nur als ganz ungefähre Annäherung gelten. Aber selbst wenn man über die Beziehung zwischen den Atomkonzentrationen auf der Antikathode und den spektralen Intensitäten genau Bescheid wüsste, müsste zur praktischen Anwendbarkeit der Röntgenspektroskopie zu quantitativ analytischen Zwecken noch der Forderung genügt werden, dass die mikrophotometrische Messung von Linienintensitäten mit der Genauigkeit ausgeführt wird, die man praktisch von der quantitativen Analyse verlangt, also möglichst auf wenige Zehntelprozent.

Es ist bei der Aufnahme von Röntgenspektrogrammen wegen der möglichen Verdampfungs- und Zerstäubungseffekte auf der Antikathode und zugleich im praktischen Interesse der Verwendbarkeit auch kleiner Hochspannungsapparaturen wünschenswert, mit geringen Belichtungsenergien auszukommen. Unter diesen Umständen kann man am ehesten erwarten, zwischen der Zusammensetzung der in die Röhre eingebrachten Analysensubstanz und den Intensitätsverhältnissen der Linien auf dem Film eine eindeutige Beziehung zu erhalten. Wenn man eine mikrophotometrische Methode besässe, die mit hoher Genauigkeit gerade im Gebiet kleiner Schwärzungen anwendbar wäre, so wäre dies von erheblichem Vorteil.

Diese beiden Forderungen vermag nun grundsätzlich die von Eggert und Noddack[1]) näher beschriebene Methode der Silberkornzählung zu erfüllen. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Jedes von der Platte absorbierte Lichtquantum macht ein oder viele Silberatome frei und ein oder mehrere Bromsilberkörner entwicklungsfähig. Über die Zahl der durch ein Quantum entwicklungsfähig gemachten Körner braucht für die praktische Anwendung der Methode keinerlei Annahme gemacht zu werden. Es genügt, dass jedes Quant einer bestimmten Grösse in jedem Falle gleich viele Körner entwicklungsfähig macht, und dass Quanten von wenig verschiedener Grösse auch nur eine wenig — praktisch nicht wahrnehmbar — verschiedene Anzahl von Körnern zur Entwicklung bringen. Die Platte wird dann schwach chemisch entwickelt und die Silberkörner werden unter dem Mikroskop gezählt. Da diese Zählung nur ausführbar ist, wenn nicht viele Körner entwickelt worden sind, so ist sie also gerade im Gebiete geringer Schwärzungen anwendbar.

Diese Methode wird nun nicht nur durch ihre möglichen Leistungen (Genauigkeit bei minimalen Schwärzungen) den Anforderungen der Röntgenspektralanalyse völlig gerecht, sondern verlangt auch — und das war entscheidend für den Versuch, sie weiter auszubilden — für die Voraussetzung ihres Gelingens gerade dieselben Umstände, die die Röntgenspektralanalyse eigentümlicherweise bietet. Für die Auszählbarkeit eines entwickelten Films ist es günstig, möglichst grosse Körner zu haben, und gerade die Grösse der Bromsilberkörner ist auch eine Voraussetzung für grosse Empfindlichkeit eines Films im Röntgengebiet. Dass diese Methode infolge der Verwendung eines stark vergrössernden Mikroskopes auf die Photometrierung allerkleinster Flächen anwendbar und sogar darauf beschränkt ist, macht sie zu Schwärzungsmessungen an scharfen Spektrallinien besonders geeignet.

Um über die Genauigkeit der Methode ein Urteil zu erlangen, wurden zunächst zwei Spektrallinien von sehr wenig verschiedener Wellenlänge und von genau bekanntem Intensitätsverhältnis auf einen Film aufgestrahlt. Danach wurde ausgezählt, wie weit sich das Intensitätsverhältnis in den Silberkornzahlen wiederfinden liess. In einem zweiten Teil der Arbeit wurde die Methode, die sich ganz allgemein zur Photometrierung von Röntgenfilmen gebrauchen lässt, unter ge-

[1]) J. Eggert und W. Noddack, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **39**, 631 (1921); Physik. Zeitschr. **22**, 673 (1921); Zeitschr. f. Physik **20**, 299 (1923); Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **40**, 116 (1923). Über die Praxis der Methode, Noddack, Streuber und Scheffers, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **39**, 210 (1922); Meidinger, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 108 (1924).

wissen Voraussetzungen über den Zusammenhang zwischen den Atomkonzentrationen auf der Antikathode und den Linienintensitäten auf einige chemisch-analytische Aufgaben angewandt.

A. Ausbildung der Kornzählmethode.

1. Diskussion der Anwendungsgrenzen.

Es lässt sich von vornherein übersehen, dass die Silberkornzählmethode nur über eine geringe Variationsbreite absolut kleiner Schwärzungen anwendbar sein kann. Was die obere Grenze anbetrifft, so haben schon Noddack[1]), Streuber und Scheffers gezeigt, dass Proportionalität zwischen Silberkornzahl und aufgestrahlter Energiemenge nur bis zu kleinen Schwärzungen herauf gelten kann, weil diese Proportionalität an die Voraussetzung gebunden ist, dass kein Silberkorn mehr als einmal absorbiert. Nur so lange die Zahl der noch nicht „angestochenen" Silberkörner sehr gross ist im Vergleich zu der Zahl der Quanten, die von der Platte absorbiert worden sind, kann die Zahl der entwicklungsfähigen Körner ein einfaches Mass für die Zahl der Quanten sein. Wenn man von der Photometrierung hohe Genauigkeit verlangt, rückt diese Grenze sogar, wie später gezeigt werden wird, noch weiter nach unten. Um ein Korn sicher als Einzelindividuum zählen zu können, ist es nämlich erforderlich, dass es nicht mit anderen Silberkörnern agglomeriert ist, da man grössere Agglomerate mit dem Mikroskop oft nicht eindeutig in Einzelindividuen auflösen kann. Für die sichere Auszählbarkeit genügt es also nicht, dass jedes Bromsilberkorn nur einmal absorbiert hat, sondern es muss noch verlangt werden, dass es umgeben bleibt von einem Hof von Körnern, die noch nicht absorbiert haben. Es ist anzunehmen, dass die Fehler, die bei der Photometrierung höherer Schwärzungen auftreten, in erster Linie auf die Unsicherheit der strukturellen Auflösung grösserer Kornagglomerate zurückzuführen sind.

Die untere Grenze ist durch die Existenz der „Dunkelschwärzung"[2]) des Films gegeben. Die Linienschwärzung wird erhalten, indem man die Korndichte des „Schleiers" (das ist die Allgemeinschwärzung, die bei sehr kurzen Belichtungen nahezu der Dunkelschwärzung gleich ist) von der Korndichte in der Linie abzieht. Wenn diese Differenz absolut sehr klein ist, so gehen Fehler prozentisch stark ein.

Unvermeidlich sind nun gewisse kleine Fehler, die durch die Un-

---

[1]) W. Noddack, F. Streuber und H. Scheffers, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **39**, 210 (1922).

[2]) Dunkelschwärzung = Silberkorndichte des unbelichtet entwickelten Films.

sicherheit in der Bewertung einiger zufällig auftretender Kornagglomerationen sowie durch wirkliche Ungleichmässigkeiten des Films entstehen. Diese fallen allerdings nur bei extrem geringen Dichten prozentual stark ins Gewicht. Die Unmöglichkeit, solche kleinen Fehler völlig zu umgehen, sowie die Vergrösserung derselben durch Differenzbildung setzen somit der Methode eine untere Grenze. Wie im folgenden gezeigt werden wird, kann man sich durch geeignete Art der Zählung bis zu einem gewissen Grade vor den Fehlern schützen, die durch grössere Schwankungen der wirklichen Dichte um die als gleichmässig angenommene Dichte von Linie und Schleier entstehen.

Erfahrungsgemäss liegen die Grenzen der genauen Auszählbarkeit etwa zwischen 0·08 bis 0·27 für $\log \frac{J_0}{J}$.

Grundsätzlich muss die Anzahl der Silberkörner, die durch ein Quantum entwicklungsfähig gemacht wird, abhängig von der Grösse des Quantums sein. Nun deutet aber die geringe Abhängigkeit der Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen von der Wellenlänge, wie sie zuerst von R. Glocker und W. Traub[1] und dann von Busé[2] und Bouwers[3] aufgestellt und geprüft worden ist, dass die photographische Wirksamkeit von Quanten nicht sehr verschiedener Grösse praktisch gleich ist.

Die Kornzählmethode ist anwendbar im alleruntersten, geradlinigen Stück der Busékurve, und man begeht praktisch keinen Fehler, wenn man gleichen Röntgenintensitäten von nicht sehr verschiedener Wellenlänge gleiche Silberkornzahlen zuordnet. Der weitere Verlauf der Busékurve, der die für die Silberkornzählmethode nicht mehr in Betracht kommenden Schwärzungen betrifft, ist weitgehend von Entwicklungsart und -dauer des untersuchten Films abhängig.

Ein grosser Vorteil der Kornzählmethode besteht darin, dass sie von der Entwicklung grundsätzlich unabhängig ist. Die Entwicklung hat nur die Bedeutung, dass durch sie die Erkennbarkeit der einzelnen Körner unter dem Mikroskop verbessert oder verschlechtert werden kann. Durch Variation der Entwicklung kann man ein „angestochenes" Bromsilberkorn zu einem kleinen oder zu einem grossen mikroskopischen Silberkorn entwickeln. Aber unabhängig davon bleibt

---

[1] R. Glocker und W. Traub, Physik. Zeitschr. **22**, 345 (1921). Die Schwärzungskurve verläuft bis zu Schwärzungen von 0·6 geradlinig. Sie hat für alle Wellenlängen zwischen 400 und 1100 X. E. denselben Verlauf.

[2] Busé, Physica **3**, 64 (1922).

[3] Bouwers, Promotionsschrift, Utrecht 1924.

es für die Zählung stets ein Individuum. Alle anderen Photometrierverfahren sind von der Entwicklung abhängig, da sie nicht die Anzahl der diskreten, absorbierenden Partikeln, sondern unter der Fiktion, dass die Platte homogen sei, die Grösse der von absorbierenden Teilen zugedeckten Plattenfläche bestimmen.

Der Bruchteil der auffallenden Strahlung, der zur Absorption gelangt, ist von der Frequenz abhängig. Hierdurch hauptsächlich entsteht die verschiedene Empfindlichkeit des Films[1]. Durch die Forderung, dass die Absorption des Films für zwei Frequenzen gleich sei, ist man zur Prüfung der Methode auf zwei benachbarte Frequenzen angewiesen. Selbstverständlich dürfen auch diese nicht in der Nähe der Absorptionskanten von Brom oder Silber liegen. In der vorliegenden Untersuchung sind die $K\alpha$-Linien von Eisen ($K\alpha_1 = 1932$ X. E.) und Cobalt ($K\alpha_1 = 1785$ X. E.) verwandt worden. Der Absorptionskoeffizient des verwandten Films bis in die Nähe dieses Gebietes ist bestimmt worden (vgl. S. 225).

2. Herstellung bekannter Spektralintensitäten.

Untersucht wurden die Intensitäten der $K\alpha$-Linien der benachbarten Elemente Eisen und Cobalt, die von einem Eisen—Cobaltgemisch bekannter Zusammensetzung[2] auf der Antikathode emittiert wurden. Das Intensitätsverhältnis der $K\alpha$-Linien konnte nicht anders als den Konzentrationsverhältnissen entsprechend beeinflusst werden, weil keins dieser beiden Elemente die $K\alpha$-Strahlung des anderen spezifisch zu absorbieren vermag[3].

Wenn man noch den Einfluss der verschiedenen Anregungsspannungen auf die Intensitäten der angeregten Serien dadurch ausschaltet,

---

[1] Vgl. R. Berthold und R. Glocker, Zeitschr. f. Physik **31**, 252 (1924); R. Berthold, Ann. d. Physik **76**, 409 (1925). Die photographische Schwärzung und der ionometrische Effekt, die durch dieselbe Menge absorbierter Röntgenstrahlung hervorgerufen werden, stehen zueinander in einem Verhältnis, das jedenfalls zwischen 410 und 2000 X. E. nicht erheblich von der Wellenlänge abhängig ist.

[2] Präparativ wurden die Eisen—Cobaltmischungen in folgender Weise hergestellt: Eine Lösung von analysenreinem Mohrschen Salz wurde in genau bekanntem Verhältnis mit einer Lösung von Cobaltsulfat gemischt und mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Der Hydroxydniederschlag wurde durch Dekantieren alkalifrei gewaschen und verglüht. Durch die gemeinsame Fällung erscheint eine völlig gleichmässige Zusammensetzung des Oxydgemisches gewährleistet. Die gravimetrische Analyse bestätigte immer genau die Atomverhältnisse der ursprünglich eingewogenen Mengen.

[3] Näheres über Intensitätsbeeinflussung bei derartigen Systemen haben Günther und Stranski [Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 257 (1925)] angegeben. Einige weitere experimentelle Beispiele zu dieser Frage finden sich auf S. 241 der vorliegenden Arbeit.

dass man die Betriebsspannung der Röhre sehr hoch hält (etwa 35 K.V.) im Vergleich zu den wenig verschiedenen Anregungsspannungen jeder dieser beiden Serien (7·1 bzw. 7·7 K.V.), so kann man für das Verhältnis der $K\alpha$-Linien mit hoher Genauigkeit das Verhältnis der Atomkonzentrationen[1]) erwarten. Die Prüfung der photometrischen Methode erfolgte dadurch, dass die gefundenen Silberkorndichten mit den analytisch bekannten Atomkonzentrationen auf der Antikathode verglichen wurden.

3. Film.

Der gewöhnliche, doppelseitig gegossene Röntgenfilm der Agfa erwies sich als nicht grobkörnig genug für genaue Auszählung. Als geeignet wurde der Röntgenzahnfilm der Agfa befunden, und zwar einschichtig gegossener.

[1]) Dass die verschiedenen Frequenzen in denjenigen Intensitätsverhältnissen, in denen sie von der Antikathode emittiert werden, wirklich auf den Film gelangen, ist eigentlich nur bei einem Drehkristallspektrographen mit Vakuumkamera verbürgt. Tatsächlich sind auch die späteren Aufnahmen in dieser Arbeit mit dem Drehkristallapparat von Günther und Stranski (loc. cit.) gemacht worden. Für die ersten Aufnahmen stand nur der von denselben Autoren modifizierte und beschriebene Siegbahnsche Festkristallapparat [Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 433 (1923)] mit Vakuumkamera zur Verfügung. Da aber die beiden nahe benachbarten Linien $FeK\alpha$ und $CoK\alpha$ von zwei ganz nahe benachbarten Punkten der Antikathode her zur Reflexion gelangen, kann man wohl das richtige Intensitätsverhältnis auf dem Film erwarten, weil die Stromdichte auf der Antikathode für so nahe benachbarte Emissionspunkte mit hoher Wahrscheinlichkeit gleich ist. — Grundsätzlich können auch durch Kristallfehler Intensitätsverschiebungen entstehen. — Dass auch die mit dem Festkristallapparat gemachten Aufnahmen niemals unter sich irgendwelche Unstimmigkeiten erkennen liessen, kann als Hinweis dafür gelten, dass die Annahme, die auf den Film gelangten Intensitäten hätten den Atomkonzentrationen entsprochen, berechtigt war.

Auch durch das Material des Antikathodenkopfes können Intensitätsverschiebungen verursacht werden. Bei dem Drehkristallapparat wurde mit einer Aluminiumantikathode gearbeitet, was völlig einwandfrei ist. Beim Festkristallapparat bestand die Antikathode aus Silber (800). Die $K\alpha$-Strahlung des Silbers (485 X.E.) konnte unter den bestehenden Betriebsbedingungen nicht stark erregt werden (Anregungsspannung 25·5 K.V.) und war dann im Vergleich zu der Strahlung von Eisen und Cobalt so hart, dass sie beide in ganz gleicher Weise beeinflussen musste. Die L-Serie des Silbers (3684 X.E.) hingegen war so weich, dass sie $FeK\alpha$ und $CoK\alpha$ in gleicher Weise durch Absorption beeinflussen musste. Allenfalls hätte durch den Kupfergehalt des Silbers und ebenso durch die Strahlung des von der Kathode herübergelangenden Wolframs ein Fehler verursacht werden können. Aber die Unterschiedlichkeit des Einflusses der auch an sich schwachen Strahlung des verdünnten Kupfers auf die Eisen- und Cobaltserie ist in die Grenzen der photometrischen Genauigkeit hineingefallen. Und was den an sich besonders gefährlichen Wolframbelag betrifft, so liess sich, infolge der kurzen Belichtungszeit, seine Bildung auf ein solches Mass herunterdrücken, dass bei den meisten Aufnahmen nicht einmal die Hauptlinie des Wolframs auf dem Film nachweisbar war.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) haben wir über die Verwendung von doppelt gegossenem Film berichtet und es als einen gewissen Vorteil beschrieben, dass man so auf der Vorderseite des Films die Linie stark, d. h. bis zur sicheren Erkennbarkeit mit dem Auge, exponieren und dann auf der hinteren Seite, wo die Linie nur noch schwach erkennbar ist, auszählen kann. Damit ist die Einstellung des Mikroskops auf die auszuzählende Linie erheblich erleichtert. Voraussetzung für dieses Verfahren ist natürlich, dass die beiden zu vergleichenden Linien von der Vorderseite des Films gleich stark absorbiert werden. Aber für einigermassen genaue Zählung war diese Bedingung schon bei so nahe benachbarten Linien wie $FeK\alpha$ und $CoK\alpha$ nicht mehr erfüllt, so dass nur noch die vordere Schichtseite zur Auszählung in Betracht kam und die Einstellung der Linien unterm Mikroskop auf andere, weiter unten beschriebene Weise (S. 231) bewerkstelligt werden musste.

Im Prinzip darf man bei nicht sehr harten Röntgenstrahlen nur die Intensitätsverhältnisse in der obersten Schicht eines Absorptionsmittels (Film) den Intensitätsverhältnissen der Strahlung gleichsetzen, da sich diese Verhältnisse infolge der verschieden starken Absorption innerhalb des absorbierenden Mediums stetig verschieben.

Das Absorptionsvermögen des hier verwendeten Films wurde in dem Gebiete von 0·9 bis 1·7 Å untersucht. Die Messungen schliessen sich damit an die von Bouwers[2]) an, der die Absorption seines Films (Silbergehalt: 1·52 mg pro Quadratzentimeter) im Gebiete von 0·2 bis 0·9 Å gemessen hat. Da allerdings die Schichtdicken der beiden Filmsorten nicht übereinstimmen, und da zwischen der letzten Messung von Bouwers und der ersten neuen Messung noch eine Absorptionsgrenze des Broms liegt, so erscheint die hier gegebene Kurve nicht als die unmittelbare Fortsetzung der Kurve von Bouwers.

Der hier untersuchte Film enthielt 1·8 mg Silber pro Quadratzentimeter.

Die Messung wurde in der Weise ausgeführt, dass fünf Blätter des einschichtig gegossenen Films hintereinander gelegt und mit verschiedenen Frequenzen bestrahlt wurden. Die verschiedenen Frequenzen wurden dadurch erhalten, dass auf die Antikathode ein Gemisch der Elemente *Bi*, *W*, *Ni*, *Mn*, *Ba*, *Ca* und *Cd* aufgestrichen wurde. Die härteren Spektrallinien (bis zu 1655 X. E.) durchsetzten dann alle fünf Filmschichten. Der oberste Film war stets überexponiert. Die vier an-

[1]) Günther, Wilcke, Lieb. Ann. **440**, 203 (1924).

[2]) Loc. cit.

deren Filmschichten wurden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit dem Mikrophotometer von Koch und Goos photometriert[1]). Eine Photometrierung durch Silberkornzählung kam wegen der von Film zu Film ausserordentlich verschiedenen und meistens hohen Schwärzungen nicht in Frage. Diese Photometrierungen waren genau wie die in gleicher Weise gemachten Photometrierungen für die Untersuchungen von Günther und Stranski mit erheblichen Fehlern[2]) behaftet, weil es sich wegen der starken Absorption der weichen Röntgenstrahlung immer um den Vergleich sehr verschieden starker Schwärzungen handelte. Auf die Einzelzahlen kann darum kein Gewicht gelegt werden. Doch kommt man durch Mittelbildung zu Ergebnissen,

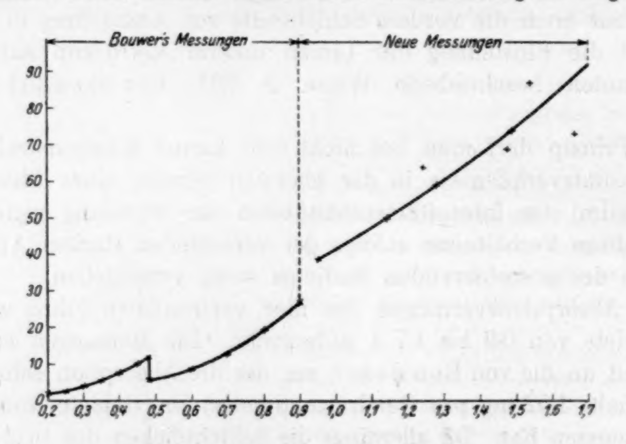


Fig. 1. Absorption des Röntgenfilms.

die sich, wie aus Fig. 1 hervorgeht, im Mittel den Befunden von Bouwers anschliessen. Die Umrechnung aus den gemessenen Schwärzungen auf die eingestrahlten Intensitäten erfolgte nach der Formel von Busé: $S = C \log\left(\frac{J}{\tau} + 1\right)$, worin S die Schwärzung, J die ihr entsprechende Intensität und C und τ Konstanten sind, wobei C von Entwicklungsart und Filmsorte, τ von der Wellenlänge der die Schwärzung erzeugenden Frequenz abhängig sind.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 ersieht man, dass zwischen 1400 und 1600 X. E. die Absorption im Film 65 bis 80% beträgt. Dies dürfte auch etwa der absorbierten + reflektierten Licht-

1) Der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sei hierfür an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

2) Über die Gründe vgl. Günther und Strański, loc. cit.

menge im sichtbaren Gebiet gleichkommen, so dass die Durchsichtigkeit des Films für sichtbares Licht und für Röntgenstrahlen von 1400 bis 1600 X. E. etwa gleich ist.

Der zur Silberkornzählung bestimmte Film muss mit grösserer Vorsicht als jeder andere behandelt werden. Um die Dunkelkeime nicht zu vermehren, erfolgt die Öffnung des Filmpakets nur in völliger Dunkelheit. Beim Einlegen und beim Entwickeln des Films sind nur besonders dunkle Rotlampen verwendbar. Selbstverständlich ist jede Berührung der Filmfläche mit der Hand und selbst geringer Druck beim Verpacken sorgfältig zu vermeiden, da durch sehr geringfügige Verletzungen schon mikroskopische Ungleichmässigkeiten im Film entstehen.

4. Entwicklung.

Als günstig erscheint eine Entwicklung, welche die Körner, die von Röntgenstrahlquanten getroffen worden sind und damit eine grosse Anzahl von Silberkeimen enthalten, im Vergleich zu denjenigen Bromsilberkörnern, die nur wenige Silberkeime enthalten und zur Schleierbildung Anlass geben, möglichst weitgehend unterscheiden lässt. Das läuft darauf hinaus, dass eine harte Entwicklung erwünscht ist, bei der alle von Röntgenstrahlen getroffenen Körner schon deutlich sichtbar sind, während der Schleier noch nicht diejenige Silberkorndichte erlangt hat, die bei längerer Entwicklung entstehen würde. Folgende drei Entwicklerrezepte wurden auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Eggert unter Variation der Einwirkungszeit auf ihre Eignung zur Herstellung auszählbarer Filme untersucht:

Entwickler I

1000 cm^3 Wasser
50 g Glycin
250 g Pottasche
250 g Na_2SO_3 (krist.).

Entwickler II

a	b	c
1000 g Wasser	1000 g Wasser	1000 g Wasser
14 g Methol	17·5 g Hydrochinon	150 g Pottasche
140 g Na_2SO_3 (krist.)	100 g Na_2SO_3 (krist.)	—

a : b : c = 1 : 1 : 1; auf 100 cm^3 Mischung 4 cm^3 Kaliumbromidlösung (1 : 10).

Entwickler III

1000 g Wasser
8 g Hydrochinon
174 g Na_2SO_3 (krist.)
58 g Pottasche
5 g Kaliumbromid
2 g Methol.

Die zur Probeentwicklung bestimmten Filme wurden in folgender Weise belichtet: Als Strahlungsquelle diente eine gasgefüllte Röntgenröhre mit Platinantikathode, deren Strahlung quadratisch abgeblendet war. Die Strahlung hat ein schätzungsweise bis zu 400 X. E. auslaufendes Bremsspektrum. Für die im folgenden ausphotometrierten Schwärzungen, die der Wirkung der Strahlen nach starker Filterung entsprechen, dürfte nur das kurzwellige Ende des Bremsspektrums die Ursache sein.

Die Strahlung durchsetzte in etwa 1 m Abstand von der Röhre einen in Zehntelmillimeter abgestuften Kupferkeil von maximal 1 mm Dicke. Die Belichtungszeiten betrugen 5 Minuten. Der Filmstreifen wurde nach dem Versuch dreimal der Länge nach durchschnitten und in den verschiedenen Entwicklern entwickelt.

Zunächst wurde für jeden der drei Entwickler die optimale Entwicklungszeit ausprobiert. Für den Glycinentwickler betrug die normale Entwicklungszeit 15 Minuten. Es zeigte sich, dass die Metol-Hydrochinonentwickler II und III schon nach 5 Minuten etwa denselben Entwicklungszustand hervorriefen. — Es wurden nun Versuche unter möglichst gleichen Belichtungsbedingungen und genau gleichen Entwicklungsbedingungen gemacht und die beiden Versuchsstreifen von je drei Teilstreifen in den für die Kornzählmethode zugänglichen Schwärzungsstufen ausgezählt. Ausphotometriert wurden je 4 Stufen, die Kupferfiltern von 0·7 bis 0·4 mm Dicke entsprachen. Dabei konnte die der Foliendicke von 0·7 mm entsprechende Schwärzungsstufe schon als praktisch unbelichtet gelten und der Dunkelkeimschwärzung gleichgesetzt werden. Die Photometrierung durch Kornzählung war bei Schwärzungsstufen, die einer Foliendicke von weniger als 0·4 mm entsprach, nicht mehr anwendbar. Die Auszählung erfolgte je auf einer Fläche von $(75\ \mu)^2$, und zwar zweimal für jede Stufe. Über beide Werte wurde gemittelt. Die untenstehende Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse an je zwei Versuchsstreifen A und B, die zufriedenstellend übereinstimmen. — Die Korndichte des am wenigsten geschwärzten Feldes ist gleich 1 gesetzt.

Die Tabelle zeigt, dass die Entwickler I und II von grundsätzlich verschiedener Wirkungsart sind, während der Entwickler III zwischen ihnen, jedoch sehr viel näher an II liegt. Bei gegebenem Intensitätsverhältnis der eingefallenen Strahlung und sehr geringem Absolutwert der Intensität entwickelt der Entwickler II bei kurzer Entwicklungszeit ein wesentlich grösseres Schwärzungsverhältnis heraus als der Entwickler I. In dieser Zeit ist bei grösseren Absolutwerten der Inten-

Tabelle 1. **Vergleich der von drei Entwicklern an den gleichen Belichtungen entwickelten Gradation.**

Stufe	Mit Glycin (15 Min.)		Mit Entwickler II Methol-Hydrochinon (5 Min.)		Mit Entwickler III Methol-Hydrochinon (5 Min.)	
	A	B	A	B	A	B
1	1 (200)[1]	1 (157)[1]	1 (167)[1]	1 (191)[1]	1 (194)[1]	1 (201)[1]
2	1·04	1·01	1·22	1·16	1·13	1·11
3	1·38	1·42	1·61	1·49	1·51	1·39
4	1·75	1·36[2]	2·20	1·74	1·65	1·44

sitäten die Entwicklung noch nicht beendet und deshalb ist — worüber Zahlenwerte mangels eines geeigneten Photometers nicht gegeben werden können — das Schwärzungsverhältnis in dem dichteren Teil des Films

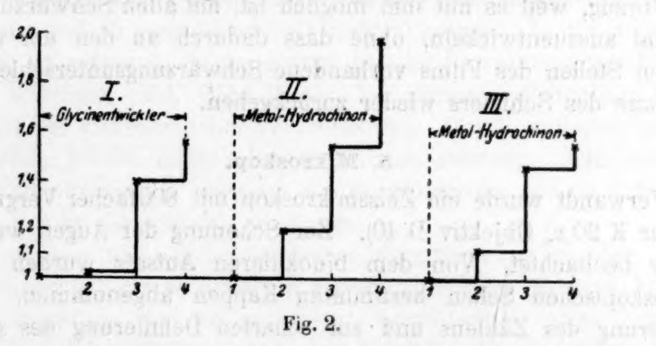


Fig. 2.

nicht optimal. Wird die Einwirkungsdauer bis zum Ausentwickeln dieser Schwärzungen verlängert, so ist die Schleierbildung in den wenig dichten Teilen des Films so weit fortgeschritten, dass die Dichteunterschiede in dem extrem schwach belichteten Teil des Films durch das Ansteigen des Schleiers herabgesetzt werden.

Im Gegensatz hierzu entwickelt der Entwickler I gleichmässig im ganzen Schwärzungsgebiet. Es fehlt ihm das harte Herausarbeiten von Intensitätsdifferenzen bei extrem kleinen Absolutwerten der eingestrahlten Intensität. Aber auch bei langer Entwicklung (15 Minuten), wie sie zum Ausentwickeln der schwärzesten Stellen notwendig ist, tritt keine nennenswerte Vermehrung des Schleiers auf, die einen einmal herausgetretenen Schwärzungsunterschied wieder verwischen könnte. In Fig. 2 ist dieser Befund in der Weise veranschaulicht, dass als Abszisse die

[1]) Zahlen in Klammern bedeuten die Zahl der Silberkörner in $[75\ \mu]^2$.

[2]) Zufällig entstellter Wert. Alle hier aufgeführten Auszählungen sind von vergleichsweise geringer Genauigkeit, weil Mikrophotogramme ausgezählt wurden, die mit dem „Phoku"-Aggregat (Zeiss) aufgenommen waren. Vgl. S. 231.

Ordnungszahlen der vier verschieden belichteten Keilfelder und als Ordinate die in ihnen für die Flächeneinheit gezählten Körner eingetragen sind, wobei die Korndichte in dem am wenigsten geschwärzten Feld wieder gleich 1 gesetzt ist.

Auf Grund des Befundes lässt sich sagen, dass der Entwickler II mit kurzer Einwirkungszeit da vorteilhaft ist, wo Intensitätsverhältnisse von beträchtlicher Grösse, aber extrem kleinem Absolutwert der Strahlungsintensitäten hart herausgebracht werden sollen. Das ist der Fall bei Aufnahmen, die durch Silberkornzählung zu photometrieren sind. Wenn dagegen die Forderung nach extrem geringer Schwärzung des Films nicht erhoben wird, wie dies bei qualitativ zu verwertenden Röntgenspektralaufnahmen der Fall ist, verdient der Glycinentwickler den Vorzug, weil es mit ihm möglich ist, auf allen Schwärzungsstufen optimal auszuentwickeln, ohne dass dadurch an den am wenigsten dichten Stellen des Films vorhandene Schwärzungsunterschiede durch Zunahme des Schleiers wieder zurückgehen.

5. Mikroskop.

Verwandt wurde ein Zeissmikroskop mit 800facher Vergrösserung (Okular K 20 x, Objektiv D 40). Zur Schonung der Augen wurde binokular beobachtet. Von dem binokularen Aufsatz wurden die zum stereoskopischen Sehen bestimmten Kappen abgenommen. Zur Erleichterung des Zählens und zur scharfen Definierung des gezählten Feldes wurde das Gesichtsfeld durch ein Okularnetzmikrometer in 100 gleiche quadratische Felder geteilt. Das Mikrometer befand sich in dem einen Tubus des binokularen Aufsatzes. Zwei Mikrometer in den beiden Tuben lassen sich nicht zur Deckung bringen, während andererseits das einäugig gesehene Netz für den Anblick das Gesichtsfeld in der gewünschten Weise einteilt.

Durch Ausmessung mit einem Objektmikrometer wurde festgestellt, dass der Kantenlänge des ganzen Okularmikrometers in der Gegenstandsebene 120 μ entsprechen. Bei der Auszählung wurde die Silberkornzahl in jedem dieser kleinen Quadrate festgestellt, und aus später zu erörternden Gründen getrennt notiert. Die Beleuchtung erfolgte mit einer sonst allseitig abgeblendeten 100-Wattlampe, deren Strahlung durch mehrere Zentimeter Eisensalzlösung gefiltert war. Die Ausfilterung der Wärmestrahlen war deshalb von entscheidender Wichtigkeit, weil die geringste Erwärmung des Films Verschiebungen der auszuzählenden Schicht hervorriefen, die bei der starken Vergrösserung die Einstellung verdarben.

Die Befestigung des Films erfolgte durch Einspannen desselben in einen Messingrahmen, der durch Querstreifen verstärkt war und nur drei zur Heranführung des Objektivs eben ausreichend breite Streifen freiliess.

Bei achthundertfacher Vergrösserung erscheint eine Spektrallinie auf den mit der hier beschriebenen Apparatur hergestellten Aufnahmen gerade so breit, dass sie das ganze Gesichtsfeld überdeckt. Ihre Breite ist also ungefähr 120 μ. Ist die Linie aus irgendwelchen Gründen breiter, so muss das Mikrometernetz in ihren Schwerpunkt gerückt werden, ist sie schmäler, so kann die Auszählung nur in einem entsprechend schmäleren Stück des Gesichtsfeldes erfolgen.

Um auf eine Linie einzustellen, wird sie bei geringerer — vierzehnfacher — Vergrösserung (siebenfach vergrösserndes Okular mit Fadenkreuz und zweifach vergrösserndes Objektiv) gesucht. In der Regel sind die Linien so schwach, dass sie wohl bei der Betrachtung mit blossem Auge zu erkennen sind, nicht jedoch bei normaler Belichtung in der Durchsicht bei vierzehnfacher Vergrösserung. Durch seitliche Beleuchtung werden jedoch auch schwache Linien sichtbar. Man stellt sie auf das Fadenkreuz ein, wechselt die Vergrösserung und ist sicher, die Linie zentral im Gesichtsfeld zu haben.

Unmittelbar bei achthundertfacher Vergrösserung wurden solche Linien eingestellt, die so schwach waren, dass man sie auch bei seitlicher Beleuchtung und bei geringerer Vergrösserung nicht erkennen konnte. In solchen Fällen wurde auf der Rückseite des Films an der Stelle, an der auf der Vorderseite die Linie angedeutet war, ein feiner Ritz gezogen. Diese Marke konnte auch bei achthundertfacher Vergrösserung durch Einstellen auf die Rückseite leicht gefunden werden und störte beim Auszählen der Vorderseite in keiner Weise.

Bei der hohen Vergrösserung ist es nicht möglich, die ganze Dicke der auszuzählenden Gelatineschicht gleichmässig scharf einzustellen. Es ist aber wünschenswert, alle Körner in der Schicht zu zählen. Praktisch wird die Einstellung dann so vorgenommen, dass etwa die in der Mitte der Schichttiefe liegenden Körner ganz scharf erscheinen. Dann sind nahezu alle Körner noch deutlich erkennbar und auch die zu höchst und zu tiefst liegenden noch soweit scharf, dass man sie als Einzelindividuen erkennen kann.

Um die subjektiven Fehler bei der visuellen Auszählung herabzusetzen, wurde versucht, das Gesichtsfeld des Mikroskops zu photographieren, wie es schon Noddack, Streuber und Scheffers getan haben. Die mit der Mikrophotometriereinrichtung „Phoku“ von Zeiss

Schleier links neben *Co Kα*

2	3	0	2	0	1	3	2	2	3
0	3	0	4	1	4	2	1	3	2
1	2	2	1	2	2	1	2	1	2
2	1	2	2	3	0	3	1	1	3
2	1	2	3	1	0	0	2	5	1
1	0	2	0	2	1	1	1	1	1
0	2	3	1	2	2	0	0	2	4
0	0	2	1	1	3	3	1	1	1
1	2	0	0	1	3	2	1	2	2
1	1	0	0	3	2	1	2	2	2
10	15	13	14	16	18	16	13	20	21/1·56

Linie *Co Kα*

5	3	4	2	3	4	4	5	6	3
4	5	3	2	3	3	0	4	4	0
2	1	7	5	1	2	5	5	4	4
5	6	7	3	5	3	7	4	4	3
4	6	3	1	2	1	6	4	5	3
2	5	3	5	2	1	6	2	4	5
2	3	1	5	3	2	5	3	2	4
2	5	2	8	2	8	5	3	4	2
5	6	3	3	7	4	3	2	3	4
1	6	4	3	5	0	4	5	2	5
32	46	37	37	33	28	45	37	38	33/3·66

Linie *Co Kα*

4	4	1	3	4	4	5	2	2	3
3	8	3	5	5	2	3	2	7	6
3	2	8	3	3	4	2	1	1	2
2	1	3	3	4	6	2	4	2	5
2	9	6	2	5	4	11	6	1	3
4	5	2	1	5	5	4	1	5	3
5	4	1	2	3	2	3	4	3	5
6	5	5	5	4	3	2	4	3	5
8	1	3	2	6	2	4	3	2	2
3	2	3	2	5	1	2	2	1	6
40	41	35	28	44	33	38	29	27	40/3·55

Schleier rechts neben *Co Kα*

2	1	1	2	0	1	1	2	0	3
3	1	2	4	1	1	0	3	1	2
1	1	2	2	0	0	4	3	1	0
0	3	0	3	1	0	3	3	3	1
2	1	0	1	2	1	1	2	1	0
2	1	1	0	1	0	0	1	0	1
1	2	1	0	1	2	0	3	4	0
3	1	0	0	4	4	0	1	5	0
1	2	0	2	2	2	0	2	2	1
1	3	1	1	1	6	5	2	2	1
16	16	8	15	13	17	14	22	19	9/1·49

Schleier (links) = 1·56
Schleier (rechts) = 1·49
Schleier (Mittel) = 1·53

Schleier + Linie = 3·66
Schleier + Linie = 3·55
Schleier + Linie (Mittel) = 3·61

Schleier + Linie (Mittel) = 3·61
Schleier (Mittel) = 1·53
Linie = 2·08

Fig. 3. Beispiel für die Zählung einer Linie [$Co\ K\alpha_{12}$].

erhaltenen Photogramme haben jedoch nicht die erwünschte Steigerung der Auszählgenauigkeit ergeben.

6. Gang der Auszählung.

Die Auszählung des durch das Mikrometer in 100 Quadrate geteilten Gesichtsfeldes $(120\,\mu)^2$ erfolgt in der aus Fig. 3 erkennbaren Weise. Von den Einzelzählungen in den hundert Teilquadraten wird das Mittel genommen.

Die Fläche des gesamten Gesichtsfeldes ist noch nicht gross genug, um mit hinlänglicher Sicherheit den Mittelwert der Korndichte in einem grösseren Stück des Films erkennen zu lassen. Hierzu sind immer zwei, in selteneren Fällen drei Auszählungen derselben Schwärzung an nahe benachbarten Stellen des Films notwendig. Die Photometrierung einer Spektrallinie vollzieht sich also in folgender Weise:

Man zählt rechts und links von der Linie — im Schleier — je ein Gesichtsfeld aus. Wenn die Mittelwerte dieser Zählung (vgl. weiter unten!) hinreichend übereinstimmen, kann die Mitte dieser beiden Werte als diejenige Schleierschwärzung betrachtet werden, aus der sich die Linie erhebt. Dann zählt man innerhalb der Linie und im Schwerpunkt derselben wieder zwei dicht untereinanderliegende Gesichtsfelder aus. Es ist notwendig, dass die beiden Zählungen im Schleier und die beiden in der Linie auf dem Filmstreifen in gleicher Höhe gemacht werden, da manchmal die Linien nicht über ihre ganze Länge hin die gleiche Breite haben.

Durch Auszählung von mehr als vier Gesichtsfeldern zur Photometrierung einer Linie können auch aus schlechteren Filmen noch einigermassen gute Ergebnisse[1]) erhalten werden.

Die Einstellung des Mikroskopes erfolgte so, dass auf die Mitte der Schichtdicke scharf eingestellt wurde, wie auf S. 231 beschrieben ist. Die Auflösung von Agglomeraten erfolgt an den Grenzflächen der Schicht nicht mit der gleichen Sicherheit wie in mittlerer Schichthöhe. Bei jedem Versuche, eine andere Schichttiefe scharf einzustellen, vermehrt sich die Zahl der wegen Unschärfe nicht sicher auflösbaren Agglomerate. Der Versuch, auf jedes einzelne Korn scharf einzustellen, erhöht

[1]) Die ersten Auszählversuche (vgl. eine frühere Mitteilung: Günther-Wilcke, loc. cit.) an den Spektrallinien der Standardgemische von Eisen und Cobalt im Verhältnis 50:50, 75:25 und 25:75 ergaben Schwankungen um den theoretischen Wert der Schwärzung von etwa plus oder minus 3% (umgerechnet auf Atomkonzentrationen). Jede Verringerung dieser Schwankung ist gegenüber dem in der vorläufigen Mitteilung aufgeführten Ergebnis eine Verbesserung der Methode.

die Arbeit der Auszählung in untragbarer Weise. Eine erhebliche Erhöhung der Genauigkeit wäre davon auch nicht zu erwarten, weil auch diesem Falle die Auszählung manches Agglomerates willkürlich und nur konventionell festsetzbar bliebe.

Das Auftreten dieser Agglomerate ist die wichtigste Fehlerquelle bei der Silberkornzählung. Die Belichtungszeit und die Entwicklungsdauer ist so zu bemessen, dass nur ein geringer Prozentsatz der Körner agglomeriert wird. Aber auch unter optimalen Bedingungen sind in jedem Zählfeld einige Agglomerate vorhanden, deren Bewertung einer gewissen subjektiven Willkür unterliegt. Bei normalen Zählungen ist der hierdurch entstehende Fehler allerdings nur klein. So zählten zwei Beobachter ganz unabhängig voneinander 1·4% im Mittelwert verschieden. Für ein und denselben Beobachter ist eine Zählung erheblich genauer reproduzierbar, da sich in der Bewertung der Agglomerate leicht eine feststehende Gewohnheit herausbildet.

Schon durch die Einstellung der auszuzählenden Stelle des Films kann man es vermeiden, dass Gesichtsfelder mit besonders grossen oder besonders zahlreichen Agglomeraten, die zufälligen Ursachen ihre Entstehung verdanken, gezählt werden müssen.

Die Grösse der normalen Schwankung bei einer Zählung ist aus Fig. 3 ersichtlich, die das genaue Mikroskopbild der doppelten Auszählung einer Linie und des Schleiers rechts und links von ihr wiedergibt. Vereinzelt kommen auch bei guten Filmen grosse Abweichungen vom Mittelwert vor. Wenn die Schwankungen aber grösser sind als in dem mitgeteilten Beispiel, so war die eingestellte Filmstelle zum Zählen nicht geeignet. Im allgemeinen gibt schon die Gleichmässigkeit der Zählung einen Anhaltspunkt für die Bewertung der Richtigkeit des Mittels.

Die Aufzeichnung der Zählergebnisse nach der mitgeteilten Weise hat den grossen Vorteil, dass sie die Gänge der Korndichte von Einzelfeld zu Einzelfeld erkennen lässt. Durch diese Gänge kann eine fehlerhafte Einstellung des Films erkannt werden.

Wenn z. B. bei der Zählung einer Linie die Mittelwerte der Vertikalreihen der Quadrate einen regelmässigen Gang zeigen, so hat man offenbar nicht den Schwerpunkt der Linie im Gesichtsfelde gehabt, sondern ihren Abfall nach dem Schleier zu (Fig. 4). Zeigen diese Werte ein deutliches Maximum, so erfüllte der gleichmässig geschwärzte zentrale Teil der Linie offenbar nicht das ganze Gesichtsfeld, und man erhält die wirkliche Korndichte der Linie, indem man nur über das Maximum der Teilmittelwerte mittelt (Fig. 5). Extreme

Häufungen von Silberkörnern zufälliger Art sind auch in dieser Zahlenanordnung ohne weiteres erkennbar. Die Unstimmigkeit in dem rechten Felde von Fig. 6 muss auf einem Plattenfehler beruhen, da die wirkliche Dichte der Linie nicht wesentlich von 6·0 verschieden sein kann.

10	4	3	3	1	8	1	4	3	5
7	4	5	5	7	7	6	6	5	5
5	4	3	7	8	8	5	5	5	6
4	7	7	3	5	3	5	4	3	4
9	13	11	10	6	6	2	5	3	5
9	9	8	5	7	8	2	4	3	1
13	5	14	5	4	9	4	5	4	2
11	5	4	7	9	5	3	5	4	2
6	5	3	6	2	3	4	4	3	2
4	6	5	6	9	5	6	2	3	2
78	62	63	57	58	62	38	44	36	34/

/5·32

Fig. 4.
Linie nicht zentral im Gesichtsfelde.

5	10	7	6	11	10	5	14	8	3
9	5	12	11	11	10	10	9	7	4
7	8	7	7	5	9	4	7	5	7
0	4	11	7	9	9	10	10	6	5
9	8	5	8	9	7	12	12	5	8
8	7	8	7	8	9	18	8	5	4
4	11	10	10	10	10	7	6	8	9
7	7	9	7	7	10	9	6	6	8
8	10	9	10	7	6	6	9	9	6
5	7	8	9	8	8	9	4	9	8
62	77	86	82	85	88	90	85	68	62/

/7·93

Fig. 5.
Linie schmäler als das Gesichtsfeld.

7	9	4	7	8	5	4	6	7	5
2	4	5	4	7	7	5	8	7	5
5	9	10	7	7	8	5	8	2	5
8	5	5	8	4	9	5	8	7	4
4	6	8	4	9	7	3	8	8	10
7	6	7	9	3	5	5	4	3	6
5	6	8	4	5	8	6	6	6	8
5	5	6	4	4	8	7	3	6	6
6	4	6	6	6	9	6	4	9	6
5	6	6	6	4	9	8	5	7	7
54	60	65	59	57	75	54	60	62	62/

/6·08

8	6	10	9	11	8	6	2	5	5
6	10	5	9	10	6	6	7	6	8
9	9	7	9	7	4	10	6	6	6
5	11	8	9	8	9	7	6	7	11
12	7	5	10	4	9	6	7	8	4
6	10	8	9	6	8	5	4	7	5
8	8	10	7	10	7	6	2	3	8
7	8	8	6	6	11	8	8	5	4
6	8	5	8	7	10	5	7	2	4
5	6	4	6	5	7	4	6	7	6
72	83	70	82	74	79	63	55	56	61/

/[6·95]

Plattenfehler.

Fig. 6.
Doppelte Zählung einer Linie. Rechts: Plattenfehler.

Die maximale Korndichte, die noch genau ausgezählt werden kann, beträgt 8—10 Körner pro Teilquadrat. Die normale Schwankungsbreite ist dann so, dass noch Felder mit 12—14 Körnern gezählt werden müssen. Diese Silberkorndichte, die also die obere Grenze für die Anwendbarkeit der Methode darstellt, entspricht bei der verwendeten Entwicklung etwa der Schwärzung 0·27.

Die untere Grenze für die Anwendbarkeit der Methode ist dadurch gegeben, dass sich eine Linie genügend über dem Schleier erheben

muss. Der verwandte Film zeigte, wenn er völlig unbelichtet entwickelt wurde, eine Dunkelkeimschwärzung von einem Korn pro Teilquadrat im Durchschnitt. Vereinzelt kommen auch Häufungen bis zu 4 und 5 Körnern im Teilquadrat vor. Durch Zählfehler ist die Sicherheit des Mittelwertes bei solchen ganz schwachen Korndichten vergleichsweise gering. Eine Linie muss sich soweit über den Schleier erheben, dass diese Schwankungen auf die Differenz zwischen der Linienschwärzung und der Schleierschwärzung nur von geringem Einfluss bleibt. Experimentell wurde festgestellt, dass die mittlere Korndichte der Linie dazu mindestens zwei Körner pro Teilquadrat betragen muss. Dies entspricht etwa einer Schwärzung von 0·08.

Tatsächlich hat man allerdings bei den Aufnahmen mit einer derartigen geringen Schleierschwärze nicht immer zu rechnen, weil durch das Bremsspektrum und wohl auch durch eine geringe Sekundärstrahlung in der Kamera eine Allgemeinschwärzung des Films hervorgerufen wird. Hierdurch wird die Feststellung der Allgemeinschwärzung des Schleiers sicherer. Im allgemeinen wird man jedoch eine möglichst geringe Verschleierung des zu photometrierenden Films anstreben, damit ein möglichst grosses Schwärzungsgebiet bei der Photometrierung der Linien umfasst werden kann.

Die Kornzählmethode erlaubt also nur Schwärzungsverhältnisse zu bestimmen, die sich maximal wie 3 : 1 verhalten.

Der Beleg für alle Angaben über die Silberzählmethode ist in der folgenden Tabelle 2 gegeben, in der die ausgezählten Schwärzungen mit den Atomkonzentrationen auf der Antikathode und damit auch mit den Intensitäten in Vergleich gesetzt sind. Die Tabelle gibt nicht ausgewählte Versuche, sondern sämtliche, wie sie bei der Ausbildung der Methode nacheinander erhalten wurden. Bei den Versuchen 5 und 6 ist zur Abschirmung des sichtbaren Lichts und etwaiger Sekundärstrahlung eine 0·02 mm starke Aluminiumfolie vor den ganzen Film gelegt worden. Da diese Folie die beiden Linien nicht genau gleich stark absorbiert, konnten hier nicht die Schwärzungen direkt zu den Atomkonzentrationen in Beziehung gesetzt werden, sondern es musste ein Faktor eingeführt werden, der der grösseren Schwächung der Intensität der weicheren Röntgenlinie durch diese Folie Rechnung trägt. Der Wert 4 der Tabelle war infolge zu hoher Schwärzung der Linien von vornherein als besonders unsicher zu erkennen. Wie man sieht, gibt die Silberkornzählmethode bei richtig belichteten Filmen im Mittel eine Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}65\,\%$ (umgerechnet auf Atomkonzentrationen).

Die Tabelle 2 enthält nur Intensitätsverhältnisse bis 3 : 1. Die Strahlung von Atomkonzentrationen von 90 : 10 und darüber auf diese Weise zu photometrieren, hätte zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Eine genaue Auszählung der erhaltenen Filme erschien von vornherein unmöglich.

Tabelle 2. **Analyse der Standardgemische.**

Nr.	Antikathoden-material	Zusammen-setzung in %	Röntgen-analyse in %	Bemerkungen	Faktor
1	*Fe* : *Co*	25·0 : 75·0	25·5 : 74·5	Ohne Folie	—
2	*Fe* : *Co*	25·0 : 75·0	25·6 : 74·4	„ „	—
3	*Fe* : *Co*	25·0 : 75·0	24·7 : 75·3	„ „	—
4	*Fe* : *Co*	50·0 : 50·0	51·8 : 48·2	„ „ Linien zu stark geschwärzt	—
5	*Fe* : *Co*	50·0 : 50·0	50·5 : 49·5	Mit Folie [0·02 mm *Al*]	1·095
6	*Fe* : *Co*	50·0 : 50·0	51·1 : 48·9	„ „ [0·02 mm *Al*]	1·095
7	*Fe* . *Co*	75·0 : 25·0	74·0 : 26·0	Ohne Folie	—

7. Photometrierung von Schwärzungsverhältnissen grösser als 3 : 1.

Dagegen erwies es sich durch ein Hilfsmittel als möglich, auch Schwärzungsverhältnisse bis zu 99 : 1 nach der Kornzählmethode mit hinreichender Genauigkeit zu photometrieren. Legt man vor den Film eine Metallfolie genau definierter Dicke, so wird, wenn man sich weit abseits der Absorptionskanten des Metalls befindet, die weichere Linie immer stärker geschwächt werden als die härtere. Wenn die weichere Linie ursprünglich die stärkere Intensität hatte, so kann man das Intensitätsverhältnis der Linien auf diese Weise angleichen. Das ist auch praktisch ausführbar, wenn die Wellenlängen der beiden Linien verschieden genug sind, um wesentlich verschieden absorbiert zu werden. Bei dem besonderen vorliegenden Fall der $K\alpha$-Linien von Eisen und Cobalt ist der Unterschied der Absorption durch Aluminiumfolie zu gering, so dass man eine verhältnismässig dicke Silberfolie verwenden müsste, um den gewünschten Unterschied im Intensitätsverhältnis der Strahlen zu erhalten. Hierbei wird dann aber auch der Absolutwert der Intensitäten so geschwächt, dass unzweckmässig hohe Belichtungszeiten erforderlich werden.

Es wurde darum nur vor die zu schwächende Linie Aluminiumfolie von solcher Dicke gelegt, dass sie durch ihre Absorption das Intensitätsverhältnis in der gewünschten Weise veränderte. Es ist

grundsätzlich möglich, auf diese Weise auch eine härtere Linie gegenüber einer weicheren zu schwächen.

Das setzt natürlich voraus, dass die Linien, die für die chemische Röntgenspektroskopie in Frage kommen, auf dem Film immer soweit auseinanderfallen, dass es möglich ist, am Rahmen der Filmkassette ungefähr die Stelle zu bezeichnen, auf die die Linie gelangen wird, und dann unter dem Rahmen über dem Film die Absorptionsfolie so einzuspannen, dass nicht mehr, als erwünscht ist, von dem Spektrum überdeckt wird. Das ist bei Apparaturen von einigermassen grosser Dispersion immer erreichbar.

Die Versuche hierüber sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zum Schutz der gesamten Filmschicht war bei allen Versuchen eine Aluminiumfolie von 0·02 mm über den ganzen Film gelegt. Die stärkere Linie wurde durch Folien von den in der Tabelle angegebenen Dicken geschwächt und der Faktor, um den das Intensitätsverhältnis der Strahlen durch diese Absorption geändert wurde, aus den genau bekannten Absorptionskoeffizienten des Aluminiums in diesem Wellenbereich berechnet.

Tabelle 3.

Nr.	Antikathodenmaterial	Zusammensetzung in %	Röntgen-Analyse in %	Allgemeine Folie in mm	Faktor	Folie vor *Fe Kα* in mm	Faktor	Gesamt-Folie in mm	Faktor
1	*Fe* : *Co*	90·0 : 10·0	89·4 : 10·6	0·02	1·095	0·05	3·7	0·07	4·05
2	*Fe* : *Co*	90·0 : 10·0	89·92 : 10·08	0·02	1·095	0·05	3·7	0·07	4·05
3	*Fe* : *Co*	90·0 : 10·0	90·5 : 9·5	0·02	1·095	0·05	3·7	0·07	4·05
4	*Fe* : *Co*	95·0 : 50·0	94·9 : 5·1	0·02	1·095	0·1	14·36	0·12	15·73
5	*Fe* : *Co*	95·0 : 50·0	94·6 : 5·4	0·02	1·095	0·1	14·36	0·12	15·73
6	*Fe* : *Co*	99·0 : 1·0	99·65 : 0·35	0·02	1·095	0·15	54·75	0·17	59·62
7	*Fe* : *Co*	99·0 : 1·0	99·49 : 0·51	0·02	1·095	0·15	54·75	0·17	59·62

Zu den Ergebnissen 6 und 7 ist zu bemerken, dass, wenn es sich im vorliegenden Fall um eine analytische Bestimmung des Cobalts gehandelt hätte, dies allerdings um mehr als 100% falsch bestimmt wäre, dass jedoch praktisch analytisch ein derartig ungünstiges Intensitätsverhältnis nicht vorkommt, da in solchem Falle ein dem zu bestimmenden benachbartes Element in etwa gleicher Konzentration zugesetzt werden würde. Im übrigen zeigen die Ergebnisse der Versuche eine Genauigkeit, die für viele Zwecke ausreichen dürfte.

Als Fehlerquelle kommt bei diesen Versuchen wesentlich eine unsichere Bestimmung der Foliendicke oder deren Schwankung in Frage. Die Folie wurde mit einer Mikrometerschraube an der für die Absorption in Frage kommenden Stelle auf einer Fläche von 2 cm² zehnmal gemessen. Die gefundenen Werte sind in 10^{-3} mm: 20, 19, 20, 20, 20, 19, 20, 20, 19, 20. Die mittlere Abweichung beträgt 0·0003 mm, was auf den photometrischen Effekt umgerechnet allerdings 0·2% Fehler ausmachen würde. Tatsächlich fällt diese Fehlerquelle aber nicht so schwer ins Gewicht, weil der Film an verschiedenen Stellen, die von Folie bedeckt waren, gezählt wird, und weil durch Aufeinanderlegen vieler Folienblätter zur Herstellung einer dickeren Absorptionsschicht die Schwankungen in der Dicke des einzelnen Blattes sich herausheben.

8. Zeitdauer der Zählversuche.

Zur Auszählung von vier mikroskopischen Gesichtsfeldern, was unter normalen Verhältnissen zur Photometrierung einer Linie genügt, braucht ein etwas geübter Beobachter 40 Minuten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in der Kornzählmethode die Möglichkeit gegeben ist, mikrophotometrische Bestimmungen an mit Röntgenstrahlen geschwärzten photographischen Schichten in einem bestimmten Gebiet absolut geringer Intensitäten mit einer Genauigkeit von einigen Zehntelprozent ihres Wertes durchzuführen. Das Gebiet der Anwendbarkeit ist allerdings so klein, dass nur Schwärzungsverhältnisse von 1 : 3 direkt photometriert werden können. Dieser Nachteil lässt sich aber dadurch umgehen, dass man die jeweils stärkere Röntgenlinie durch Absorptionsfolien so weit schwächt, bis sie in das Gebiet der Auszählbarkeit gelangt. Der Betrag der Schwächung ist aus dem Absorptionskoeffizienten des absorbierenden Mediums zu berechnen.

B. Anwendung der Methode der Silberkornzählung auf die quantitative Röntgenspektralanalyse.

Die Möglichkeit, gerade geringe Schwärzungen genau zu photometrieren, bietet für die Analyse den wesentlichen Vorteil einer geringen Beanspruchung der Analysensubstanz auf der Antikathode. Alle Aufnahmen in der vorliegenden Arbeit sind mit Kalkspat- oder Gipskristallen im Spektrographen gemacht worden. Der Reflexionskoeffizient dieser beiden Materialien ist erheblich ungünstiger als der von Steinsalz. Trotzdem konnten mit dem kleinen Festkristallapparat in Be-

lichtungszeiten von 1 bis 5 Minuten bei Stromstärken von 3 bis 4 Milliamp. und etwa 35 K.V. gut auszählbare Spektrogramme erhalten werden. Unter diesen Umständen ist es grundsätzlich möglich, auf den Hochspannungstransformator ganz zu verzichten und mit einem Funkeninduktor von etwa 8 cm Schlagweite zu arbeiten. Hierfür ergibt sich dann eine Belichtungszeit von etwa 40 Minuten.

Die kurze Belichtungszeit hat auch den Vorteil, dass bei so einfachen Apparaten wie dem zuerst verwendeten Festkristallapparat durch die Wolframzerstäubung nicht irgendwelche Veränderungen in der Strahlung der Analysensubstanz eintreten können. Solche Störungen könnten zunächst dadurch entstehen, dass das Wolfram als der Analysensubstanz beigemischtes neues Element aus den bei Glocker und Frohnmeyer[1]) und Günther und Stranski[2]) erörterten Gründen die quantitative Zusammensetzung der Strahlung des Elementengemisches beeinflusst. Ausserdem kann, wenn der Wolframstaub auch auf das die Röhre vom Spektographen trennende Häutchen vor dem Spalt gelangen kann, durch verschieden starke Absorption der Strahlung in diesem bestäubten Häutchen das Intensitätsverhältnis im Strahlengemisch verändert werden.

Der Drehkristallaparat von Günther und Stranski schloss auf Grund seiner Konstruktion einen Fehler durch Wolframzerstäubung aus. Die Anbringung der Kathode ohne Einführungsschaft direkt an der Metallwand der Röhre oberhalb des Spaltes machte eine Bestäubung des Spaltes unmöglich. Die Geringfügigkeit der Zerstäubung bei gutem Vakuum und die kurze Belichtungszeit führten dazu, dass bei den auszählbaren Aufnahmen meistens noch nicht einmal die Hauptlinie des Wolframs in der Emission erkennbar war.

Messungen von Intensitäten, die sich sehr viel anders als wie 3 : 1 verhalten, können in der praktischen Röntgenspektralanalyse meistens umgangen werden durch das auf S. 238 genannte Mittel eines Zusatzes zur Analysensubstanz. So ist die Frage nach der Genauigkeit der Photometrierung von extrem grossen Schwärzungsverhältnissen für die chemische Analyse meist ohne Bedeutung.

Dieses Verfahren läuft schon im wesentlichen darauf hinaus, die zu bestimmenden Elemente alle zusammen in absolut geringer Konzentration in eine dritte Substanz von hoher Konzentration eingebettet zur Analyse zu bringen. Dieser ursprünglich wohl von Stinzing[3]) vor-

---

[1]) R. Glocker und W. Frohnmeyer, Ann. d. Physik (4), **76**, 369 (1925).
[2]) Loc. cit.
[3]) R. Stinzing, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 154 (1924); **108**, 51 (1924).

geschlagene Kunstgriff findet seine allgemeine Begründung darin, dass zwei Atomarten ihre Strahlung der Intensität nach dann gegenseitig beeinflussen, wenn die eine Atomart die Strahlung der anderen in wesentlich anderer Menge zu absorbieren vermag als umgekehrt. Hiermit ist ein Hinweis gegeben, dass die charakteristischen Strahlungen von Atomarten, die um mehrere Ordnungszahlen auseinanderliegen, sich meistens gegenseitig beeinflussen werden, so dass ein unmittelbarer Rückschluss aus den gemessenen Strahlungsintensitäten auf die Atomkonzentrationen mit dem einfachen Ansatz der Proportionalität hier nicht zulässig ist. Dem von Günther und Stranski untersuchten Fall sind noch Messungen an Gemischen von Chrom und Cobalt und Chrom und Kupfer hinzugefügt. In beiden Fällen wurden hier die α-Linien der K-Serie miteinander verglichen, die wohl meist zu analytischen Schlüssen herangezogen werden[1]). Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuche zeigen deutlich in jedem Fall relative Verstärkung der Strahlung des weicheren Elementes. Durch Vergleich der Versuche 1 bis 3 und 4 bis 6 erkennt man auch, wie mit grösserem Abstande der Kernladungszahlen voneinander die Linienbeeinflussung zunimmt.

Die $K\alpha_1$-Linie des Cobalts (1785 X. E.) ist um 283 X. E. härter als die K-Absorptionskante des Chroms. Der geschilderte Effekt bewirkt eine Verstärkung der weicheren Linie um 5·7 % (umgerechnet auf Atomkonzentration, vgl. Tabelle 4). Die $K\alpha_1$-Linie des Kupfers (1537 X. E.) ist um 531 X. E. härter als die K-Absorptionskante des Chroms. Die Verstärkung der weicheren Linie beträgt 15 %. Grössenordnungsmässig stimmen die Werte mit dem von Günther und Stranski für den Vergleich der $K\beta_1$-Linien von Nickel und Cobalt gefundenen Betrage von 6·5 % überein. Die $K\beta_1$-Linie des Nickels (1497 X. E.) ist um 105 X. E. härter als die K-Absorptionskante des Cobalts. Die Absorption der β_1-Linie des Nickels muss, weil sie der Absorptionskante des Cobalts sehr nahe liegt, verhältnismässig gross sein. Da die Absorption für Wellenlängen, die wesentlich härter als eine Absorptionskante sind, wieder abnimmt, so ist der Befund, dass die α-Linien der um drei Ordnungszahlen getrennten Elemente Chrom und Cobalt sich nicht stärker beeinflussen, als dies die Strahlungen der benachbarten Elemente Nickel und Cobalt im Hinblick auf ihre β_1-Linien tun, verständlich.

[1]) Die Aufnahmen wurden, um alle bei der Untersuchung soweit auseinander liegender Wellenlängen im Festkristallapparat möglichen Fehler auszuschliessen, mit dem Drehkristallapparat ausgeführt. (Belichtungszeit: 30 Minuten, Energie: etwa 35 K.V., 1·5 bis 2 Milliamp.).

Die Abhängigkeit dieser Linienbeeinflussung von der Konzentration der beiden Elemente wurde nicht näher verfolgt, wohl aber der bei Günther und Stranski diskutierte Einfluss einer „Bettsubstanz" quantitativ untersucht. Die Versuche 7 und 8 zeigen den Einfluss einer Verdünnung der Analysensubstanz mit SiO_2 bei der acht Atome (Si oder O) auf ein Metallatom kommen.

Tabelle 4.

Nr.	Antikathoden-material	Zusammen-setzung in %	Röntgen-analyse in %	Bemerkungen	λ in X.E.
1	*Cr* : *Co*	50·0 : 50·0	56·1 : 43·9	Absorption der härteren Strahlung im Mittel: 5·7 %	$CrK\alpha_1$ = 2285
2	*Cr* : *Co*	50·0 : 50·0	56·1 : 43·9		$CoK\alpha_1$ = 1785
3	*Cr* : *Co*	50·0 : 50·0	54·9 : 45·1		
4	*Cr* : *Cu*	46 : 54	62·0 : 38·0	im Mittel: 15 %	$CuK\alpha_1$ = 1537
5	*Cr* : *Cu*	46 : 54	61·7 : 38·3		
6	*Cr* : *Cu*	46 : 54	60·0 : 40·0		
7	*Cr* : *Cu* [+ SiO_2]	46 : 54	46·0 : 54·0	Verdünnt mit 500 Atomproz. *Si* [Als SiO_2]	$SiK\alpha_1$ = 7109
8	*Cr* : *Cu* [+ SiO_2]	46 : 54	46·5 : 53·5		

Wie aus den Versuchen 7 und 8 der Tabelle 4 hervorgeht, ist die Wechselwirkung der Metallatome aufeinander weitgehend beseitigt. Dass eine solche Beeinflussung völlig aufgehoben ist, wie es nach den Zahlen den Anschein hat, soll nicht behauptet werden, da es leider, äusserer Umstände wegen, nicht möglich war, von dem auf die Antikathode aufgebrachten Gemisch eine die Einwage bestätigende gravimetrische Analyse zu erhalten.

Beispiele.

Die quantitative, röntgenspektroskopische Analysenmethode wird u. a. bei der Bestimmung von seltenen Erden, die nach irgendeiner anderen Methode nicht mit hinreichender Genauigkeit ausführbar ist, von Nutzen sein. Als Beispiele wurden daher Analysensubstanzen mit diesen Bestandteilen untersucht.

Zunächst handelte es sich darum, in einem Mineral, Gadolinit, den Gehalt an den einzelnen seltenen Erden zu bestimmen, was in der Weise geschah, das zwei den seltenen Erden benachbarte Elemente als Vergleichssubstanz in bekannter Menge zugesetzt wurden. Der einen Probe der seltenen Erden wurde Strontium (Kernladungszahl 38), einer anderen Baryium (Kernladungszahl 56) zugesetzt. Hier ist dieselbe Problemstellung gegeben, die V. M. Goldschmidt[1]) in seiner

[1]) V. M. Goldschmidt und Thomassen, Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat.-naturw. Kl. 5, 1—58 (1924).

Arbeit über die Häufigkeit der seltenen Erden auf röntgenspektroskopischem Wege mit ganz ungefährer Annäherung gelöst hat.

In dem hier behandelten Falle betrug der Gesamtgehalt des Gadolinits an seltenen Erden rund 50% (siehe weiter unten). Von diesen entfielen auf die Elemente der Kernladungszellen 58 bis 70 rund 60%. Die übrigen 40% bestanden aus Yttriumoxyd (Kernladungszahl: 39). — Zur Bestimmung der Elemente zwischen 58 und 70 wurden Aufnahmen der mit *Ba* (Kernladungszahl 56)[1]) als Sulfat versetzten Probe der seltenen Erden mit dem Drehkristallapparat unter Verwendung eines Kalkspatkristalls gemacht. (Belichtungszeit: 30 Minuten, Belastung: etwa 35 K.V., 1·5 bis 2 Milliamp.). Die Bestimmung des Yttriums konnte nicht aus der gleichen Aufnahme erfolgen, da die *L*-Strahlung des Yttriums nur mit einem Gipskristall und nicht mit einem Kalkspatkristall erfasst werden kann. Deswegen wurden zur Bestimmung des Yttriums Aufnahmen einer zweiten, mit Strontium (Kernladungszahl 38) als Sulfat versetzten Probe in demselben Apparat unter Verwendung eines Gipskristalls gemacht.

Eine gleichmässige Beeinflussung der Strahlung der untersuchten Elemente in dem eben diskutierten Sinne konnte durch den reichlichen Gehalt der Analysensubstanz an SiO_2 und dem teils an die seltenen Erden in Form von Oxyd, teils an das zugesetzte Element in Form von Sulfat gebundenen Sauerstoff gewährleistet werden.

Tabelle 5. Mineralanalyse.

Nr.	Untersucht	Relative Atomkonzentration	Analysenergebnis						
			Y_2O_3	CeO_2	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Yb_2O_3	Er_2O_3
1	*Ba*:*Ce*:*Nd*:*Gd*:*Dy*:*Yb*	0·78:0·43:0·60:0·16:0·18:0·88							
2	*Ba*:*Ce*:*Nd*:*Gd*:*Dy*:*Yb*	0·78:0·43:0·62:0·19:0·15:0·92		8·40	13·12	4·17	4·05	22·65	
3	*Er*:*Yb*	0·16:2·01							1·77
4	*Sr*:*Y*	2·25:1·12	46·01						

[1]) Die Wellenlängen von *Ba* ($K\alpha_1 = 2769$ X. E.) und *Yb* ($K\alpha_1 = 1668$ X. E.), deren Intensitäten im ungünstigsten Falle miteinander zu vergleichen waren, sind allerdings sehr verschieden. Ein hieraus etwa entstehender Fehler müsste sich als ungefähr gleichmässiger Gang über die Bestimmungen der dazwischen liegenden Elemente lagern. Da aber, wie aus Fig. 1 (S. 226) hervorgeht, das Absorptionsvermögen des Films in diesem ganzen Gebiet nahezu 100% beträgt, ist mit einem erheblichen Gang in der Empfindlichkeit des Films und damit auch mit beträchtlichen Fehlern in den analytischen Bestimmungen nicht zu rechnen.

Unter diesen Verhältnissen darf angenommen werden, dass die sieben untersuchten Atomarten im Vergleich zueinander ziemlich genau bestimmt sind.

Über die Beschaffenheit des Gadolinitpräparats stellt uns Herr Kotowski, der das Präparat hergestellt hat, folgende Mitteilung zur Verfügung.

1. Gadolinit.

„Der Gadolinit ist ein Silikat der seltenen Erden, das ausser etwa 50% Erdoxyden noch Beryllium und etwas Eisen enthält. Der Gadolinit gehört zu den Mineralien mit den (von Goldschmidt so bezeichneten) kompletten Erdbeständen. Er enthält Cerit- und Yttererden noch unfraktioniert; beide Hauptgruppen sind reichlich vertreten. Dadurch unterscheidet er sich von den meisten anderen Erdmineralien, die entweder wie Monazit vorwiegend Ceriterden oder wie Xenotim vorwiegend Yttererden enthalten. Die vorliegende Analyse bestätigt diese Tatsachen; als Hauptbestandteile werden Yttrium, Neodym und Ytterbium gefunden, also Erden, die der Atomnummer und den chemischen Eigenschaften nach extrem weit auseinander liegen."

Da der analysierte Gadolinit 49% Erdoxyde enthält, ergibt sich als Gehalt an Oxyden der Einzelerden durch Röntgenanalyse:

Tabelle 6.

Oxyde	Ordnungszahl	Im rohen Mineral in %	In den isolierten Oxyden in %
Y_2O_3	39	22·41	46·01
CeO_2	58	4·20	8·40
Nd_2O_3	60	6·45	13·12
Gd_2O_3	64	2·05	4·17
Dy_2O_3	66	1·99	4·05
Er_2O_3	68	0·87	1·77
$Yb_2O_3(Ad_2O_3)$	70	11·05	22·65
R_2O_3		49·02	100·17

Bei diesen Berechnungen ist der Gehalt des Minerals an den nicht quantitativ bestimmten, in ganz geringer Menge vorhandenen Einzelerden (*Sm*, *Eu*, *Pr*) unberücksichtigt geblieben.

Ausserdem wurde ein von Herrn Kotowski ausgeführter Fraktionierungsgang der Cerit- und Terbinerden röntgenspektroskopisch durch mehrere Fraktionen verfolgt. Die Untersuchung setzt da ein, wo Neodym von Samarium getrennt wird. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 7. Es können die Verhältnisse der Atomkonzentration, die

allein vom Gesichtspunkte des Fraktionierungsganges aus interessant sind, als ziemlich genau bestimmt angesehen werden.

Tabelle 7.
Analysenergebnisse. Fraktionierung seltener Erden.

Nr.	Fraktion	Antikathodenmaterial	Röntgenanalyse [Relative Atomkonzentration]
1	I	*Nd*: *Sm*	77·5 : 22·5
2	I	*Nd*: *Sm*	78·8 : 21·2
3	II	*Nd*: *Sm*	61·1 : 38·9
4	II	*Nd*: *Sm*	60·9 : 39·1
5	III	*Nd*: *Sm*	18·1 : 81·9
6	III	*Nd*: *Sm*	18·4 : 81·6
7	IV	*Nd*: *Sm*	9·6 : 90·4
8	IV	*Nd*: *Sm*	8·3 : 91·7
9	IX	*Er*: *Dy*: *Gd*	33·0 : 38·3 : 28·8

Über den Fraktionierungsgang hat Herr Kotowski folgende Mitteilung zur Verfügung gestellt.

2. Fraktionierung.

„Die Erden der untersuchten Serie sind ein durch Bromatfraktionierung von Yttererdenoxyden gewonnenes Gemisch von Cerit- und Terbinerden, wie es sich bei dieser Art der Fraktionierung in den schwerlöslichen Teilen ansammelt. Die Erden werden dann als Magnesiumdoppelnitrate $[Mg(NO_3)_2]_3[R(NO_3)_3] . 24\, H_2O$ unter Zusatz von Magnesium—Wismutnitrat aus salpetersaurer Lösung weiterfraktioniert. Die Analyse zeigt die Wirksamkeit dieser von Urbain[1]) eingeführten Trennungsmethode. Durch den Zusatz von Magnesium—Wismutnitrat werden die für sich nicht mehr kristallisierenden Doppelnitrate der Terbinerden kristallisierbar. Gleichzeitig schiebt sich das den Erddoppelnitraten isomorphe Magnesium—Wismutnitrat nach Massgabe seiner Löslichkeit zwischen die Cerit- und Terbinerden so ein, dass es mit dem Europium zusammen auskristallisiert. Auf diese Weise wird eine quantitative Trennung der Cerit- und Terbinerden ermöglicht. Auf der einen Seite von den mittelständigen Wismut—Europiumfraktionen befinden sich, wie auch die Analyse zeigt, vollständig terbinerdefreie, schwerlösliche Fraktionen von Neodym und Samarium; auf der anderen Seite ceriterdenfreie, leichter lösliche Terbin-

[1]) Urbain, Compt. rend. **138**, 84 (1904).

erdenfraktionen. Gleichzeitig zeigt die Analyse die gute Trennbarkeit von Neodym und Samarium nach dieser Methode: Der Samariumgehalt nimmt mit der Fraktion I bis Fraktion IV rasch zu, der Neodymgehalt entsprechend ab. Dabei ist zu beachten, dass sämtliche untersuchten Fraktionen aufeinanderfolgende Fraktionen derselben Serie sind. Bei einem Gemisch von Terbin- und Yttererden, wie es in Fraktion IX vorliegt, ist die Methode nicht mehr wirksam, diese Fraktion daher die Endlauge der ganzen Serie."

Zusammenfassung.

1. Nach der Methode der Silberkornzählung von Eggert und Noddack lassen sich Röntgenspektrallinien in dem Schwärzungsgebiet von 0·08 bis 0·27 auf einige Zehntelprozent genau photometrieren.

2. Die Absorptionskurve eines Röntgenfilms wurde in dem Wellenlängengebiet von 900 bis 1700 X. E. bestimmt.

3. Diese allgemein anwendbare Photometrierungsmethode wurde zur Lösung chemisch analytischer Aufgaben benutzt. Hierbei konnte der von Günther und Stranski gemessene Effekt der Strahlungsbeeinflussung zwischen verschiedenen Atomarten an einem neuen Beispiel wiedergefunden werden.

4. Zwei analytisch nicht direkt lösbare Aufgaben aus dem Gebiet der seltenen Erden wurden röntgenspektrographisch behandelt.

Herrn Prof. Dr. Bodenstein sagen wir für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung der Mittel des Physikalisch-Chemischen Instituts unseren ergebenen Dank.

Herrn Prof. Dr. Eggert von der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation danken wir für seine wertvollen Ratschläge bei dieser Arbeit. Der genannten Firma danken wir für die Überlassung von photographischem Spezialmaterial (Agfa-Zahnfilm), wodurch die Ausarbeitung der photometrischen Methode erst ermöglicht worden ist.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir für die leihweise Überlassung einer Mikrophotographiereinrichtung und eines Binokularaufsatzes.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

August 1925.

Der Einfluss von sehr geringen Spuren Wasser auf Lösungsgleichgewichte. II.

Von

Ernst Cohen und Saburo Miyake.

(Eingegangen am 23. 12. 25.)

Einleitung.

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) wurde der Nachweis erbracht, dass das Lösungsgleichgewicht zwischen Salicylsäure und Benzol durch die Gegenwart sehr geringer Spuren Wasser verschoben wird, und zwar in dem Sinne, dass die Löslichkeit bei Zusatz von Wasser sehr bedeutend steigt. Dabei stellte sich heraus, dass die genannte Verschiebung infolge von vorhandenem Vakuolenwasser eintreten kann, so dass, falls es sich um die Bestimmung der Löslichkeit der reinen Substanzen handelt, ganz besondere Sorgfalt auf deren Reindarstellung (Trocknung) zu legen ist.

Unsere Untersuchung ergab ausserdem, dass sich die sehr geringen Mengen Vakuolenwasser durch Löslichkeitsbestimmung genau ermitteln lassen. Die nachstehend beschriebenen Versuche verfolgten in erster Linie den Zweck, auch bei anderen Lösungsgleichgewichten den Einfluss minimaler Spuren Wasser kennen zu lernen, zweitens aber, und die darauf bezüglichen Versuche sollen zuerst beschrieben werden, den, mittels mehr direkter Versuche, als in der ersten Mitteilung beschrieben wurden, nachzuweisen, dass es sich bei den hier studierten Erscheinungen tatsächlich um (wahre) Gleichgewichte handelt. Da unsere Versuchstechnik in Einzelheiten bereits in unserer ersten Mitteilung erörtert wurde, können wir uns nunmehr kurz fassen.

Sämtliche in vorliegender Abhandlung beschriebenen Messungen wurden bei 30·50° C ausgeführt.

1. Das Gleichgewicht im System Salicylsäure—Benzol.

1. Die zu unseren Messungen verwendete Salicylsäure war das in unserer ersten Mitteilung unter A. § 1a genannte Kahlbaumsche Präparat (für kalorimetrische Bestimmungen), welches nach dem dort unter

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 37 (1925).

B. § 2, 2 beschriebenen Verfahren aus trockenem Äther (vgl. erste Mitteilung unter A. § 1 c) umkristallisiert war. Die Säure war längere Zeit im Vakuumexsikkator über P_2O_5 aufbewahrt und jeden Tag aufs neue verrieben worden, bis der Geruch nach Äther völlig verschwunden war.

2. Das verwendete thiophenfreie Benzol hatten wir in der früher (erste Mitteilung unter A. § 1 b) beschriebenen Weise vorbehandelt. Während wir es damals durch Ausgiessen aus der Vorratsflasche in die Schüttelflaschen überführten, wobei es mit der feuchten Luft des Laboratoriums in Berührung kam, drückten wir es bei unseren neuen Versuchen aus der Vorratsflasche mittels Luft, die zuvor über Schwefelsäure und P_2O_5 sorgfältigst getrocknet war. Nachdem diese Vorrichtung während eines Monats funktioniert hatte, liess sich nachweisen, dass das Benzol praktisch unverändert geblieben war: die Löslichkeit der Salicylsäure, für welche zu Anfang jener Zeit die Werte 1·00; 1·02*; 1·01; 1·02* gefunden waren, ergab sich nunmehr zu 1·02 (vgl. erste Mitteilung § 13).

3. Zum direkten Nachweis, dass es sich bei den in der ersten Mitteilung beschriebenen Erscheinungen tatsächlich um Gleichgewichte handelt, verfuhren wir folgenderweise: Man gibt in zwei Schüttelflaschen etwa 1 g der trockenen Säure, sowie etwa 40 g trockenen Benzols. Man schmilzt die Flaschen zu und bringt die erste, welche das trockene Benzol enthält, sofort in dem Thermostaten auf die Versuchstemperatur (30·50° C). Die zweite, ebenfalls trockenes Benzol enthaltende, erwärmt man, bis der vorhandene Bodenkörper fast völlig (aber nicht ganz) in Lösung gegangen ist. Dann bringt man auch diese

Tabelle 1. Löslichkeit der Salicylsäure in Benzol.
Temperatur 30·50° C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Tausendstel Gewichtsprozent Wasser	Löslichkeit in Gewichtsprozent
1	4	0	1·00 1·02* 1·01
2	3	0	1·02*
3	3	66	1·16 1·17*
4	4	71	1·19 1·18*

Gewichtsprozent bedeutet Gramm des gelösten Stoffes pro 100 g Lösung.
* Bedeutet, dass das Gleichgewicht von der Übersättigung her erreicht worden ist.

Flasche in dem Thermostaten auf die Versuchstemperatur und schüttelt beide Flaschen bei dieser Temperatur während gleich langer Zeit. Die gleichen Manipulationen führt man mit den Flaschen aus, welche trockene Säure und feuchtes Benzol von genau bekanntem Wassergehalt enthalten.

In dieser Weise erreicht man in beiden Fällen (trockenes System — feuchtes System) den Endzustand sowohl von der Untersättigung als von der Übersättigung aus. Wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, findet man innerhalb der Versuchsfehler identische Werte für die betreffenden Löslichkeiten, d. h. es handelt sich sowohl beim trockenen wie beim feuchten System um ein wahres Gleichgewicht.

2. Das Gleichgewicht im System Salicylsäure—Chloroform.

4. Das Chloroform wurde, nachdem es während längerer Zeit mit P_2O_5 in Berührung gewesen war, von frischem P_2O_5 abdestilliert (vgl. erste Mitteilung A. § 1b) und während der Untersuchung in derselben Weise wie oben (§ 2) beschrieben wurde, der Vorratsflasche entnommen.

Beim Zapfen der gesättigten Lösungen der Salicylsäure tauchten wir, der Flüchtigkeit des Lösungsmittels wegen, das Fläschchen E (Fig. 1 der ersten Abhandlung) stets in Eiswasser.

Dass das früher (erste Mitteilung § 5) beschriebene Verdampfungsverfahren sowohl für trockenes wie auch für feuchtes Chloroform richtige Resultate liefert, beweisen folgende Daten: 0·2631 g trockener Salicylsäure wurden mit etwa 17 g trockenem Chloroform zusammengebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ergab sich das

Tabelle 2. Löslichkeit der Salicylsäure in Chloroform.
Temperatur 30·50° C.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Tausendstel Gewichtsprozent Wasser	Löslichkeit in Gewichtsprozent	
5	3	0	1·55	1·56*
6	5	0	1·56	1·55*
7	3	35·4	1·64	1·63*
8	3	60·8	1·69	1·68*
9	3	108·1	1·72	1·71*
10	3	gesättigt	1·73	1·72*

Zur näheren Erklärung des Ausdrucks „gesättigt“ an dieser Stelle und weiter unten bemerken wir, dass derselbe bedeutet, dass das betreffende Lösungsmittel zunächst bei der Versuchstemperatur 30·50° C mit überschüssigem Wasser geschüttelt war und dass die an Wasser gesättigte Lösung nach dem Entfernen des überschüssigen Wassers zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendet wurde.

Gewicht der Säure zu 0·2629 g; am nächsten Tage, nachdem die Säure im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Salicylsäure gestanden hatte, zu 0·2629 g. Ferner lieferten 0·3681 g der Säure in etwa 20 g feuchten Chloroforms (welches 0·0354 g Wasser pro 100 g Chloroform enthielten) nach derartiger Behandlung 0·3676 g.

Tabelle 2 enthält die betreffenden Versuchsergebnisse.

3. Das Gleichgewicht im System Salicylsäure—Tetrachlorkohlenstoff.

5. Das CCl_4 war schwefelfrei; es wurde während einer Woche mit P_2O_5 in Berührung gelassen und sodann von frischem P_2O_5 abdestilliert. Die Aufbewahrung und Überführung in die Schüttelflaschen erfolgte wie oben (§ 2) beschrieben wurde. Dass auch hier das befolgte Analysenverfahren, Verdampfen des Lösungsmittels in der oben beschriebenen Weise, sich mit gutem Erfolg verwenden lässt, beweisen nachstehende Daten: 0·0432 g Salicylsäure, in etwa 15 g CCl_4 gelöst, lieferten nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 0·0426 g Säure. In einem zweiten Versuch wurden 0·0321 g Säure eingewogen und 0·0321 g zurückerhalten.

Unsere Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 3. Löslichkeit der Salicylsäure in Tetrachlorkohlenstoff.
Temperatur 30·50° C.

Versuchs-nummer	Schüttelzeit in Stunden	Tausendstel Gewichtsprozent Wasser	Löslichkeit in Gewichtsprozent	
11	3	0	0·36	0·35*
12	5	0	0·35	0·35*
13	3	8·7	0·35	0·36*
14	3	22·7	0·36	0·36*
15	3	65·9	0·36	0·37*
16	3	gesättigt	0·36	0·36*

4. Das Gleichgewicht im System Orthonitrobenzoesäure—Benzol.

6. Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Metastabilität dieser Säure als Folge von Enantiotropie oder Monotropie hatten wir uns eine grössere Menge derselben beschafft. Es kamen Präparate zur Verwendung, die von verschiedenen Fabriken geliefert waren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser lieferten sie identische Objekte, was sich u. a. bei der Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ergab.

Bei der Analyse der gesättigten Lösungen in Benzol war das Verdampfungsverfahren gut verwendbar, wie folgende Belege zeigen: 0·0327 g Säure, in etwa 15 g feuchtem Benzol aufgelöst (welches 0·2226 g Wasser pro 100 g Benzol enthielt), lieferten nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 0·0327 g; nachdem der Rückstand während 24 Stunden im Vakuumexsikkator über P_2O_5 und Orthonitrobenzoesäure gestanden hatte, fanden wir 0·0327 g.

In einem zweiten Versuch wurden 0·0558 g Säure eingewogen, etwa 15 g des soeben genannten feuchten Benzols zugegeben und verdampft. Schliesslich fanden wir zurück 0·0559 g.

Tabelle 4 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 4. Löslichkeit der Orthonitrobenzoesäure in Benzol. Temperatur 30·50° C.

Versuchs-nummer	Schüttelzeit in Stunden	Tausendstel Gewichtsprozent Wasser	Löslichkeit in Gewichtsprozent	
17	3	0	0·35	0·35*
18	3	37·7	0·43	0·43*
19	3	66·3	0·49	0·49*
20	3	89·1	0·49	0·50*
21	3	gesättigt	0·50	0·50*

5. Das Gleichgewicht im System Orthonitrobenzoesäure—Chloroform.

7. Da die Versuche ganz in derselben Art und Weise ausgeführt wurden wie beim System Salicylsäure—Chloroform, so genügt es hier, darauf hinzuweisen, dass das Verdampfungsverfahren sich auch jetzt bei der Analyse der gesättigten Lösungen verwenden lässt. So wurde nach dem Einwägen von 0·0906 g der Säure später 0·0907 g zurückerhalten; in einem anderen Versuch statt 0·0414 g 0·0418 g.

Tabelle 5 enthält die betreffenden Daten.

Tabelle 5. Löslichkeit der Orthonitrobenzoesäure in Chloroform. Temperatur 30·50° C.

Versuchs-nummer	Schüttelzeit in Stunden	Tausendstel Gewichtsprozent Wasser	Löslichkeit in Gewichtsprozent	
22	3	0	0·45	0·45*
23	5	0	0·45	0·45*
24	3¼	25·6	0·51	0·52*
25	3	130·2	0·56	0·56*
26	3	gesättigt	0·55	0·56*
27	3	gesättigt	0·56	—

6. Das Gleichgewicht im System Anthracen—Benzol.

8. Auch den Einfluss sehr geringer Spuren Wasser auf das Gleichgewicht zwischen einem Nichtelektrolyten und Benzol haben wir untersucht. Als Nichtelektrolyten wählten wir zunächst Anthracen.

Ein sogenanntes reines, resublimiertes Präparat gab bei der Löslichkeitsbestimmung in trockenem Benzol bei dreistündigem Schütteln die Werte 2·05; 2·09*, nach fünfstündigem Schütteln 2·08; 2·09*. Nachdem dieses Präparat aus trockenem Benzol umkristallisiert war, fanden wir 2·00; 2·00*. Zwecks näherer Kontrolle kristallisierten wir die so erhaltene Masse aus trockenem Äther um, beliessen das Präparat während einiger Tage im Vakuumexsikkator über P_2O_5 und ermittelten aufs neue seine Löslichkeit in trockenem Benzol. Dieselbe wurde nunmehr zu 2·00; 2·00* gefunden. Dieses Präparat verwendeten wir alsdann zu den definitiven Löslichkeitsbestimmungen in Benzol.

Auch bei diesen Versuchen führten wir die Analyse der gesättigten Lösungen nach dem Verdampfungsverfahren aus, nachdem folgende Versuche ergeben hatten, dass es sich auch hier verwenden lässt: 0·1648 g Anthracen lieferten nach dem Verdampfen des trockenen Benzols 0·1648 g. In einem anderen Versuche lieferten 0·1603 g Anthracen nach dem Verdampfen des feuchten Benzols 0·1605 g.

Tabelle 6 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 6. Löslichkeit des Anthracens in Benzol.
Temperatur 30·50° C.

Versuchs-nummer	Schüttelzeit in Stunden	Tausendstel Gewichtsprozent Wasser	Löslichkeit in Gewichtsprozent	
28	3	0	2·00	2·00*
29	3	0	2·00	2·00*
30	3	38·9	2·00	2·00*
31	3	88·8	1·98	1·99*
32	3	gesättigt	1·98	1·98*

9. Es hat keinen Zweck, Angaben aus der älteren Literatur über die Löslichkeit der hier untersuchten Stoffe zum Vergleich heranzuziehen. Insofern solche vorhanden sind, beziehen sie sich auf Objekte, deren Reinheit (Trockenheit) nicht näher kontrolliert worden ist. Dadurch aber verlieren diese Werte für unseren Zweck ihre Bedeutung.

Zusammenfassung.

Äusserst geringe Mengen Wasser üben auf das Löslichkeitsgleichgewicht in den Systemen Salicylsäure—Benzol, Salicylsäure—Chloroform, Orthonitrobenzoesäure—Benzol, Orthonitrobenzoesäure—Chloroform einen bedeutenden Einfluss. In den Systemen Salicylsäure—Tetrachlorkohlenstoff und Anthracen—Benzol liess sich ein Einfluss nicht nachweisen.

In einer späteren Abhandlung hoffen wir die erhaltenen Resultate ausführlich zu erörtern.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
September 1925.

Berechnung und Schätzung von Ionengrössen.

9. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.

Von

H. G. Grimm und **H. Wolff.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 25.)

Inhalt.

Einleitung.

K. Fajans und K. F. Herzfeld[1]) haben 1920 die genau bekannten Gitterabstände der im *NaCl*-Typus kristallisierenden Alkalihalogenide benutzt, um mit Hilfe der Gittertheorie von M. Born und A. Landé[2]) die Grössen einfach geladener Ionen vom Edelgastypus zu berechnen. Die Rechnungen wurden von H. G. Grimm[3]) auf binäre Verbindungen mit zweifach geladenen Ionen vom Typus des *CaO* übertragen, und die Ergebnisse wurden benutzt, um die Abhängigkeit der Ionengrössen von der Ordnungszahl darzustellen. Die damals erhaltenen Kurven der Ionenradien[4]) wurden noch durch Schlüsse ergänzt, die sich auf die Reihenfolge der Molekularvolumina gleichstruierter Kristalle mit gleichgebauten Ionen stützten; bei den seltenen Erden wurde ausserdem aus der bekannten Basizitätsreihenfolge auf Abfall der Ionenradien mit der Ordnungszahl geschlossen[5]). Bei der Diskussion der Kurven der Ionenradien wurde besonders hingewiesen auf den charakteristischen Anstieg der Radien der Edelgase und der edelgasähnlichen Ionen und es wurde eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Ver-

---

1) Zeitschr. f. Physik **2**, 309 (1920).
2) Sitzungsber. der Preuss. Akad. d. Wiss. **1918**. S. 1048.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921).
4) Ebenda S. 390, Fig. 5; ergänzt Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 410 (1922).
5) H. G. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 403 (1922).

bindungen und der Elemente angegeben, bei denen sich der Gang der Ionenradien wiederfindet. In weiteren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, dass die Abstufung der Ionenradien in der Thermochemie, sowie in der Kristallchemie, namentlich bei der Mischkristallbildung, eine wesentliche Rolle spielt.

In der vorliegenden Arbeit (9. Mitteilung) wird das seinerzeit mitgeteilte Material über Ionengrössen auf Grund der inzwischen bekannt gewordenen Kristallstrukturen, sowie durch Beiziehung anderer physikalischer Daten und durch Überlegungen am Atommodell nachgeprüft und ergänzt. In der in Kürze folgenden Abhandlung (10. Mitteilung) „Die Kurven der Ionengrössen, Atomvolumina und Atomgrössen“ wird zunächst der Einfluss des Ganges der Ionenradien auf den Gang der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen mit grösserem Material belegt. Sodann wird versucht werden, die charakteristischen Züge im Gang der Ionengrössen mit Hilfe des Bohrschen Atommodells wenigstens qualitativ zu verstehen. Schliesslich wird untersucht, welche physikalische Bedeutung der bekannten Atomvolumkurve von Lothar Meyer zukommt und wie weit sie den Gang der Grössen isolierter Einzelatome wiedergibt.

I. Berechnung und Schätzung von Ionengrössen.

1. Ionen mit acht Aussenelektronen.

a) Einwertige Ionen.

Als Ausgangspunkt zur Berechnung von Ionenradien dienten seinerzeit, wie schon erwähnt wurde, die Ionenabstände der Alkalihalogenide, die bis auf die Fluoride mit Hilfe der von Baxter und Wallace[2]) an hervorragend gereinigtem Material gemessenen Dichten berechnet wurden[3]). Diese Zahlen stimmen mit den röntgenographischen Präzisionsmessungen von Davey[4]), H. Ott[5]) u. a. bis auf einige Promille überein[6]). Zu ändern sind nur:

$$NaF\ r = 2{\cdot}310 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \qquad KF\ r = 2{\cdot}664 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

[1]) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922); **30**, 467 (1924); Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 113, 141, 504 (1922); Zeitschr. f. Krist. **57**, 574 (1923).

[2]) G. P. Baxter, Amer. Chem. Journ. **31**, 558 (1904); G. P. Baxter und Wallace, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 259 (1916).

[3]) K. Fajans und H. G. Grimm, Zeitschr. f. Physik **2**, 299 (1920).

[4]) Physic. Rev. **21**, 143 (1923).

[5]) Zeitschr. f. Physik **24**, 209 (1923).

[6]) Bei den Salzen *RbCl*, *RbBr*, *RbJ* sind die Fehler etwas grösser und betragen 7·4, 6·8 und 4‰. Zufolge freundlicher Privatmitteilung der Herren K. Fajans und H. Ott handelt es sich hierbei jedoch um Messungen an Material, das verunreinigt war.

für die damals alte Dichtemessungen benutzt werden mussten. K. Fajans und K. F. Herzfeld (F. u. H.) leiteten seinerzeit (loc. cit.) die Näherungsgleichung:

$$r = 2{\cdot}2854\, a + 1{\cdot}2124\, k \tag{1}$$

ab, in der a den Anionenradius, k den Kationenradius bedeutet; als Radius ist hierbei der Radius der Kugel verstanden, die dem in edelgasähnlichen Ionen angenommenen „Elektronenkubus“ umschrieben ist. Gleichung (1) gilt nur innerhalb der Grenzen $0{\cdot}91 < \frac{a}{k} < 1{\cdot}6$, bzw. $3{\cdot}3 < \frac{r}{k} < 4{\cdot}8$. Formel (1) lieferte dann mit der bei F. u. H. näher begründeten Annahme $\frac{a_{Cl}}{k_K} = 1{\cdot}20$ und mit einer Korrekturtabelle die folgenden Ionengrössen in 10^{-8} cm,

Tabelle 1a.

Na^+	K^+	Rb^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
0·517	0·794	0·914	0·74	0·953	1·021	1·122

von denen nur das F^--Ion geändert wurde (früher 0·75).

Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der Zahlen liegt nicht vor, doch darf man die auf S. 263 mitgeteilten Tatsachen über die Proportionalität von Ionenradien mit solchen Funktionen der Zahlenwerte physikalischer Eigenschaften, welche die Dimension einer Länge haben[1], als Hinweis dafür ansehen, dass der Gang der Radien annähernd richtig ist. (Vgl. auch Fig. 2 und 3 der folgenden 10. Mitteilung.) Die von N. Bohr und H. A. Kramers[2]) geschätzten Radien sind alle um 20 bis 25 % grösser als die von F. u. H., zeigen jedoch einen ähnlichen Gang.

Die Grösse des Cs^+-Ions wurde früher (loc. cit.) aus den Volumverhältnissen auf 1·07 geschätzt. Wir verschärfen die Schätzung auf folgendem Wege, von dem wir auch weiter unten Gebrauch machen werden: Es ist anzunehmen, dass ebenso wie bei den Alkalihalogeniden auch bei anderen unter sich gleichstruierten Salzen aller Kristallklassen Näherungsgleichungen der Form:

$$r = \alpha a + \beta k \tag{1a}$$

existieren. Variiert man in der Gleichung nur eine Ionenart, z. B. das Kation, so erhält man:

$$r = \beta k + \text{const.}, \tag{2}$$

[1]) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 474 (1925).

[2]) H. A. Kramers, Naturwiss. **11**, 550 (1923).

eine Gleichung, die besagt, dass eine lineare Näherungsgleichung zwischen Ionenabstand und dem Radius eines Ions gelten muss. Wir wenden Gleichung (2) zur Berechnung von k_{Cs} an, indem wir für r die topischen Parameter der rhombischen Alkalisulfate einsetzen, die von Tutton[1]) sehr genau gemessen wurden. Die drei topischen Parameter sind nämlich den Ionenabständen in den drei Achsenrichtungen proportional und sind durch drei Näherungsgleichungen der Form (2) mit dem Ionenradius verbunden. Wendet man (2) auf den gleichen Parameter von *K*-, *Rb*-, *Cs*-Sulfat an, so folgt ohne weiteres:

$$\frac{r_{Rb} - r_K}{r_{Cs} - r_K} = \frac{k_{Rb} - k_K}{k_{Cs} - k_K},$$

woraus folgt:

$$k_{Cs} = (k_{Rb} - k_K)\,\frac{r_{Cs} - r_K}{r_{Rb} - r_K} + k_K. \quad (3)$$

Setzt man hierin für r der Reihe nach die topischen Parameter der Sulfate von *K*, *Rb*, *Cs* und die k-Werte der Tabelle 1a ein, so erhält man:

Mit	χ	ψ	ω
$k_{Cs} =$	1·065	1·062	1·055.

Im Mittel: $k_{Cs} = 1{\cdot}06 \cdot 10^{-8}$ cm[2]).

b) Die Radien der Edelgase und der zweiwertigen Ionen.

α) Durch lineare Inter- und Extrapolation der Daten für Alkali- und Halogenionen findet man zunächst die folgenden Grenzwerte:

Ne	$0{\cdot}62_9$	O^{--}	$0{\cdot}85_2$	Mg^{++}	$0{\cdot}40_5$
Ar	$0{\cdot}87_4$	S^{--}	$1{\cdot}03_3$	Ca^{++}	$0{\cdot}71_4$
Kr	$0{\cdot}96_8$	Se^{--}	$1{\cdot}07_5$	Sr^{++}	$0{\cdot}86_0$
X	$1{\cdot}09_1$	Te^{--}	$1{\cdot}15_3$	Ba^{++}	$1{\cdot}02_9$

Diese Werte sind zu korrigieren und zwar sind die interpolierten Edelgasradien zu gross, die extrapolierten Werte der zweiwertigen Ionen zu klein, wie die folgende Überlegung zeigt. Nach N. Bohr[3]) ist der

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **79**, 370 (1907); Zeitschr. f. Krist. **44**, 113 (1908).

[2]) Für *CsF* ist von Davey (loc. cit.), E. Posnjak und R. W. A. Wyckoff [Journ. Washington Akad. of Sciences **12**, 248 (1922)] das *NaCl*-Gitter mit dem Ionenabstand 3·004 ermittelt worden. Setzt man diesen Wert in Gleichung (1) ein, so erhält man mit $a_F = 0{\cdot}74$ und unter Berücksichtigung der Korrekturtabelle von F. und H. $k_{Cs} = 1{\cdot}117$, einen Wert, der nicht genügend der Forderung des Modells $a_J > a_{Cs}$ entspricht und auch der Abstufung der topischen Parameter der Selenate, Perchlorate, Permanganate und anderer gleichstruierter Salze von *K*, *Rb* und *Cs* nicht entspricht. Die hier vorliegende Unstimmigkeit ist noch nicht aufgeklärt.

[3]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 91.

Radius a von Atomen mit konplanaren Elektronenringen durch die Formel:

$$a = a_H \frac{n^2}{Z - s} \tag{4}$$

zu erfassen, in der a_H den Radius des H-Atoms, n die Hauptquantenzahl, Z die Kernladungszahl, s die Abschirmungskonstante bedeuten. Es wird nun angenommen, dass bei den Atomen und Ionen mit räumlich gegeneinander geneigten Elektronenbahnen eine Gleichung von ähnlichem Bau

$$a = a' \frac{n^2}{Z - s}. \tag{4a}$$

gilt, worin a' eine Konstante ist. Bezeichnet man die Radien von je einem im periodischen System benachbarten Halogen-, Edelgas- und Alkali-Ion bzw. Atom mit a_X, a_E und a_M, ihre Kernladungen mit Z_X, Z_E und Z_M, so gilt:

$$a_X = \frac{a' n^2}{Z_X - s}; \quad a_E = \frac{a' n^2}{Z_E - s}; \quad a_M = \frac{a' n^2}{Z_M - s}.$$

Durch paarweise Subtraktion folgt:

$$a_X - a_E = a' n^2 \left(\frac{1}{Z_X - s} - \frac{1}{Z_E - s} \right)$$

$$a_E - a_M = a' n^2 \left(\frac{1}{Z_E - s} - \frac{1}{Z_M - s} \right)$$

Unter Berücksichtigung von $Z_E = Z_X + 1$; $Z_M = Z_X + 2$ erhält man durch Division:

$$\frac{a_X - a_E}{a_E - a_M} = \frac{\frac{1}{Z_X - s} - \frac{1}{Z_X + 1 - s}}{\frac{1}{Z_X + 1 - s} - \frac{1}{Z_X + 2 - s}}. \tag{5}$$

In (5) sind Zähler und Nenner auf der rechten Seite positiv; es ist also auch der ganze Ausdruck positiv. Da allgemein gilt:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1} > \frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+2} \text{[1]},$$

so ist auch auf der rechten Seite der Gleichung (5) der Zähler grösser als der Nenner, d. h. es gilt:

$$\frac{a_X - a_E}{a_E - a_M} > 1. \tag{6}$$

---

[1] Denn $\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1} = \frac{1}{n(n+1)}$; $\frac{1}{(n+1)} - \frac{1}{(n+2)} = \frac{1}{(n+1)(n+2)}$

und $\frac{1}{n(n+1)} > \frac{1}{(n+1)(n+2)}$.

Aus der Annahme der Gültigkeit von (4a) folgt also, dass die linear interpolierten Werte der Edelgase zu hoch sind. Aus einer entsprechenden Überlegung folgt weiter, dass die extrapolierten Werte für zweiwertige Ionen zu niedrig sind.

Da nach (4a) das Ion mit der Kernladung $Z+1$ kleiner sein muss als das mit der Kernladung Z, gilt weiter:

$$a_X > a_E > a_M, \tag{7}$$

so dass man mit Hilfe der Bedingungen (6) und (7) die Grenzen für die Radien erhält, die weiter unten in Tabelle 3 aufgeführt sind.

β) Zur weiteren Eingrenzung der gesuchten Zahlen werden die Ausgangswerte der Tabelle 1a benutzt, um mit ihnen zunächst aus (4a) die Unbekannten a' und s zu berechnen.

Man erhält so

aus a_F	und k_{Na}	$a'_{Ne} = 0{\cdot}86$	$s'_{Ne} = 4{\cdot}35$	
„ a_{Cl}	„ k_K	$\boldsymbol{a'_{Ar} = 1{\cdot}06}$	$\boldsymbol{s'_{Ar} = 7{\cdot}00}$	
„ a_{Br}	„ k_{Rb}	$a'_{Kr} = 1{\cdot}09$	$s'_{Kr} = 17{\cdot}95$	
„ a_J	„ (k_{Cs})	$(a'_X = 1{\cdot}54)$	$(s'_X = 18{\cdot}8)$[1].	

Setzt man diese Zahlen in (4a) ein, so erhält man die in Tabelle 3, Spalte 4 aufgeführten Radien der Edelgase und zweiwertigen Ionen.

γ) Nimmt man weiterhin an, dass die Grösse a' in erster Annäherung für alle Edelgase gleich (vielleicht annähernd $= 2\,a_H$) ist, dann hat man zur Berechnung von s in jeder Periode zwei Gleichungen, eine mit dem Radius des Halogen- und eine mit dem des Alkaliions. Mit $a' = 1{\cdot}06$ (aus a_{Cl} und k_K) erhält man so die folgenden Werte:

	s		s	Mittel
Na	2·8	*F*	3·3	3·0
K	**7·0**	***Cl***	**7·0**	7·0
Rb	18·5	*Br*	18·4	18·4
Cs	30·0	*J*	29·4	29·7

Die leidliche Übereinstimmung der nebeneinander stehenden s-Werte zeigt, dass man a' tatsächlich als annähernd konstant ansehen darf. Diese s-Werte zeigen nun einen auffälligen Parallelismus im Gang mit den aus röntgenspektroskopischen Daten zu gewinnenden Abschirmungs-

[1]) Die s-Werte sind hier als s' bezeichnet, um sie von den unter γ) berechneten zu unterscheiden. Sie sind sehr empfindlich gegen kleine Änderungen von a und k; da k_{Cs} unsicherer als die anderen Grössen ist, sind auch a'_X und besonders s'_X unsicherer als die anderen a'- und s'-Werte, und daher eingeklammert.

konstanten s_r, die in Tabelle 1 mit den oben berechneten s- und s'-Werten zusammengestellt sind. Diese s_r-Werte schätzte G. Wentzel[1]) durch Extrapolation aus den bei A. Sommerfeld[2]) zusammengestellten Abschirmungskonstanten der Edelgase. Tabelle 1 zeigt, dass sowohl bei den s'- und mittleren s-, als auch bei den s_r-Werten der durchschnittliche Zuwachs $\frac{\Delta s}{\Delta Z}$ pro Elektron etwa 0·4 bis 0·8 Einheiten beträgt. Dies steht in Übereinstimmung mit einer Angabe von L. A. Turner[3]), der aus röntgenspektroskopischen Daten berechnete, dass bei Entfernung des ersten Elektrons aus der L-Schale eines Atoms die Abschirmung für das zweite sich um 0·62 verringert und dass sich bei Entfernung des zweiten die Abschirmungskonstante für das dritte Elektron um 0·65 Einheiten verringert.

Tabelle 1. Abschirmungskonstanten[4]).

	s'	$\frac{\Delta s'}{\Delta Z}$	s Mittel	$\frac{\Delta s}{\Delta Z}$	s_r	$\frac{\Delta s_r}{\Delta Z}$
Ne	4·35		3·0		4·8	
		0·33		0·50		0·64—0·75
Ar	7·0		7·0		9·9—10·8	
		0·61		0·63		0·70—0·65
Kr	17·95		18·4		22·5	
				0·63		
X	(18·8)		29·7			
				0·78		
Em			54·6			

Die mittleren s-Werte wurden ebenfalls benutzt, um mit (4a) die Radien der Edelgase und der zweiwertigen Ionen zu berechnen. Sie sind in Tabelle 3, Spalte 5 aufgeführt und zeigen nur geringe Abweichungen von den Radien der Spalte 4.

δ) Zur weiteren Eingrenzung der gesuchten Grössen der zweiwertigen Ionen wird das von F. u. H. bei Alkalihalogeniden angewandte Rechenverfahren auf binäre Verbindungen mit zweifach geladenen Ionen vom Typus des CaO übertragen.

Die im Anhang mitgeteilte, mit H. Wassermann durchgeführte Rechnung ergibt die Interpolationsgleichung:

$$r = 1{\cdot}913\,a + 1{\cdot}025\,k, \tag{8}$$

1) Privatmitteilung.

2) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924, S. 550.

3) Physic. Rev. **26**, 143 (1925).

4) s_{Em} wird auf S. 264 berechnet.

deren Gültigkeitsbereich durch $2{\cdot}6 < \frac{r}{k} < 4{\cdot}6$ begrenzt ist.

Vergleicht man (8) mit der entsprechenden Gleichung (1) für Alkalihalogenide:

$$r = 2{\cdot}2854\,a + 1{\cdot}2124\,k, \qquad (1)$$

so sieht man, dass sich die höhere Ladung der zweiwertigen Ionen in den kleineren Zahlenfaktoren ausdrückt, so dass bei gleichen Werten von a und k ein kleinerer Gitterabstand resultiert. Dies beruht darauf, dass die Erhöhung der Ladung in der Hauptsache die Anziehung verstärkt. In den Gleichungen (1) und (8) zeigen die Konstanten α und β das fast gleiche Verhältnis 1·88 bzw. 1·87. Das besagt, dass der Anionenradius in beiden Fällen den Gitterabstand etwa 1·9 mal stärker beeinflusst als der Kationenradius.

Wir wenden nunmehr Gleichung (8) nebst der im Anhang befindlichen Korrekturtabelle 9 und Fig. 2 auf die zum Teil durch röntgenographische Messungen ermittelten Ionenabstände der in Tabelle 2 zu-

Tabelle 2. Ionenabstände in 10^{-8} cm. *NaCl*-Gitter.

	O	Δ	*S*	Δ	*Se*	Δ	*Te*
Mg	2·110	0·429	2·539				
Δ	0·274		0·304				
Ca	2·384	0·459	2·843	0·114	2·957		
Δ	0·168		0·143		0·160		
Sr	2·552	0·434	2·986[1]	0·131	3·117	0·15	3·27[2]
Δ	0·196		0·206		0·191		
Ba	2·748	0·444	3·192[1]	0·116	3·308		

sammengestellten Verbindungen vom Typus des *CaO* an. Wir gehen dabei vom Radius des Ba^{++}-Ions aus, dessen Grenzen in Tabelle 3 schon festgelegt sind. k_{Ba} muss grösser als der linear extrapolierte Wert 1·03 sein, andererseits kleiner als $k_{Cs} = 1{\cdot}06$. Durch Einsetzen der Werte $k_{Ba} = 1{\cdot}03$, 1·045 1·06 und der r-Werte der Tabelle 2 in Gleichung (8) findet man dann die in Tabelle 3, Spalte 6 bis 8 enthaltenen Daten. Man sieht beim Vergleich mit den übrigen Schätzungen, dass nur die mit $k_{Ba} = 1{\cdot}06$ berechneten Zahlen in die in Spalte 3 stehenden Grenzen fallen. Da diese Werte auch mit den mit Formel (4a) berechneten Werten in Spalte 4 und 5 befriedigend übereinstimmen, entscheiden wir uns für die mit $k_{Ba} = 1{\cdot}06$ berechneten Radien und nehmen dabei die Un-

[1]) Aus Dichtebestimmungen.

[2]) Geschätzt aus *PbTe*.

Tabelle 3. Radien der Ionen zweiwertiger Elemente und der Edelgase in 10^{-8} cm.

	Linear extra-poliert	Grenzen	Aus (4a) mit s' und a'	Aus (4a) mit s und $a' = 1{\cdot}059$	Aus Gitterabständen der Tab. 2 mit		
					$k_{Ba} = 1{\cdot}03$	$k_{Ba} = 1{\cdot}045$	$k_{Ba} = 1{\cdot}06$
O^{--}	$0{\cdot}85_2$	$> 0{\cdot}85_2$	$0{\cdot}94_2$	$0{\cdot}81_6$ $0{\cdot}89_7$ } $0{\cdot}85_7$	$0{\cdot}88_4$	$0{\cdot}87_5$	$0{\cdot}86_7$
S^{--}	$1{\cdot}03_3$	$> 1{\cdot}03_3$	$1{\cdot}05_9$	$1{\cdot}05_9$	$1{\cdot}11_4$	$1{\cdot}10_5$	$1{\cdot}10_0$
Se^{--}	$1{\cdot}07_5$	$> 1{\cdot}07_5$	$1{\cdot}08_5$	$1{\cdot}08_8$	$1{\cdot}17_7$	$1{\cdot}16_8$	$1{\cdot}16_3$
Te^{--}	$1{\cdot}15_3$	$> 1{\cdot}15_3$	$1{\cdot}15_3$	$1{\cdot}18_8$	$1{\cdot}26$	$1{\cdot}24$	$1{\cdot}24$
Mg^{++}	$0{\cdot}40_5$	$0{\cdot}40_5 - 0{\cdot}51_7$	$0{\cdot}45_0$	$0{\cdot}46_0$ $0{\cdot}48_6$ } $0{\cdot}47_3$	$0{\cdot}39_7$ $0{\cdot}33_8$	$0{\cdot}41_8$ $0{\cdot}35_8$	$0{\cdot}43_6$ [1] $0{\cdot}37_6$
Ca^{++}	$0{\cdot}71_4$	$0{\cdot}71_4 - 0{\cdot}79_4$	$0{\cdot}73_3$	$0{\cdot}73_3$	$0{\cdot}68_5$	$0{\cdot}70_0$	$0{\cdot}71_5$
Sr^{++}	$0{\cdot}86_0$	$0{\cdot}86_0 - 0{\cdot}91_4$	$0{\cdot}86_7$	$0{\cdot}86_6$	$0{\cdot}83_7$	$0{\cdot}85_2$	$0{\cdot}86_7$
Ba^{++}	$1{\cdot}02_9$	$1{\cdot}02_9 - 1{\cdot}06$	$1{\cdot}03_2$	$1{\cdot}00_7$	$1{\cdot}03$	$1{\cdot}04_5$	$1{\cdot}06$
Ne	$0{\cdot}62_9$	$0{\cdot}51_7 - 0{\cdot}62_9$	$0{\cdot}60_9$	$0{\cdot}58_9$ $0{\cdot}63_0$ } $0{\cdot}61_0$			
Ar	$0{\cdot}87_4$	$0{\cdot}79_4 - 0{\cdot}87_4$	$0{\cdot}86_6$	$0{\cdot}86_6$			
Kr	$0{\cdot}96_8$	$0{\cdot}91_4 - 0{\cdot}96_8$	$0{\cdot}96_4$	$0{\cdot}96_4$			
X	$1{\cdot}09_1$	$1{\cdot}06 - 1{\cdot}09_1$	$1{\cdot}09_0$	$1{\cdot}09_0$			
Al^{3+}	$0{\cdot}34_3$	$0{\cdot}34_3 - 0{\cdot}44$	$0{\cdot}39_8$	$0{\cdot}41_5$ $0{\cdot}43_8$ } $0{\cdot}42_6$			
Sc^{3+}	$0{\cdot}63_6$	$0{\cdot}63_6 - 0{\cdot}71_5$	$0{\cdot}68_1$	$0{\cdot}68_1$			
Y^{3+}	$0{\cdot}82_0$	$0{\cdot}82_0 - 0{\cdot}86_7$	$0{\cdot}82_7$	$0{\cdot}82_3$			
La^{3+}	$0{\cdot}99_8$	$0{\cdot}99_8 - 1{\cdot}06$	$1{\cdot}00_4$	$0{\cdot}97_0$			

stimmigkeit in Kauf, dass k_{Ba} nach (7) nicht gleich, sondern kleiner als k_{Cs} sein sollte[1]).

Da die Gitterabstände von Erdalkalitelluriden nicht gemessen sind und auch keine Dichtebestimmungen dieser Verbindungen vorliegen, benutzen wir die bekannte Tatsache, dass gleichstruierte *Sr*- und *Pb*-Verbindungen immer ähnliche Ionenabstände haben. Aus dem Gang der Abstände der folgenden fünf *Sr*- und *Pb*-Verbindungen, die alle im Kochsalzgitter kristallisieren, kann man den Ionenabstand von *SrTe* auf 3·27 Å schätzen und durch Einsetzen dieses Wertes in (8) mit $k_{Sr} = 0{\cdot}86_7$ auch $a_{Te} = 1{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$ cm schätzen.

	S	*Se*	*Te*
Sr	2·986	3·117	
Δ	0·020	0·045	
Pb	2·966	3·072	3·235

[1]) Unaufgeklärt bleibt auch, weshalb man aus r_{MgO} und r_{MgS} mit (8) und Korrekturtabelle 9 zwei erheblich verschiedene Werte für k_{Mg} erhält. (Vgl. hierzu die Schlussbemerkung von I, 3.)

ε) Die Grösse des Emanationsatoms. Um etwas über die Grösse des *Em*-Atoms zu erfahren, sind in Tabelle 4 einige physikalische Eigenschaften der Edelgase zusammengestellt. Man erkennt, dass die Molekularvolumina der verflüssigten Gase beim Siedepunkt einen ganz unregelmässigen Gang zeigen, während die anderen aufgeführten Eigenschaften etwa dieselbe Abstufung wie die oben berechneten Atomradien der Edelgase *Ne* bis *X* zeigen. In Fig. 1 sind die Radien der Edelgase gegen solche Funktionen verschiedener physikalischer Eigenschaften aufgetragen, welche die Dimension einer Länge haben und man sieht, dass dieselben durch lineare Beziehungen [1]) mit dem Atomradius verknüpft sind. Es gelten die Näherungsgleichungen [2]):

$$a = 0{\cdot}0029_1\,T + 0{\cdot}613 \quad (9\text{a})$$

$$a = 5{\cdot}80\sqrt{a} + 0{\cdot}567 \quad (9\text{b})$$

$$a = 11{\cdot}73\sqrt[3]{b} - 0{\cdot}457, \quad (9\text{c})$$

worin T den Siedepunkt im absoluten Mass, a und b die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung bedeuten. Die Proportionalität zwischen Siedepunkten und

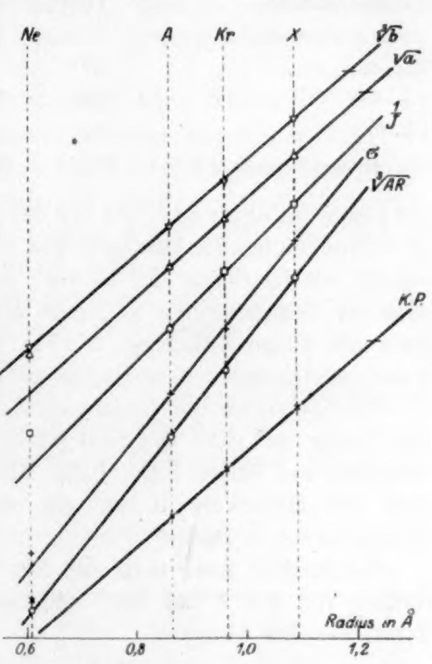


Fig. 1. Zusammenhang der Atomgrössen der Edelgase mit physikalischen Eigenschaften.

Atomradien der Edelgase ist folgendermassen zu verstehen. Die Siedepunkte sind den Verdampfungswärmen in erster Näherung proportional und diese sind ein Mass für die zwischen den Atomen des verflüssigten Edelgases wirkenden Kräfte. Diese Kräfte beruhen nach P. Debye [3])

[1]) Über Linearbeziehungen vgl. man: Fajans und Grimm, loc. cit.; W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 65 (1922); Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 241; **117**, 84 (1921); F. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 77 (1921); Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 5 (1924).

[2]) Der Wert für *Ne* liegt gut auf den Geraden für $\sqrt[3]{b}$, σ, $\sqrt[3]{AR}$; bei den Kurven für $\sqrt{a}$, $\frac{1}{J}$ und K. P. fällt der *Ne*-Wert etwas heraus. Gleichung (9a) und (9b) sind ohne Benutzung des *Ne*-Wertes aufgestellt.

[3]) Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920).

Tabelle 4.

	Ne	*Ar*	*Kr*	*X*	*Em*
$\sqrt[3]{\text{Atomvolumen}}$	2·55	3·20	3·38	3·33	3·39
$\sqrt[3]{\text{Atomrefraktion}}$	1·00	1·615	1·86	2·19	
Atomdurchmesser σ in Å .	1·15	1·435	1·55	1·705	
Kochpunkt abs.	27	87	121	164	211
$\sqrt{a} \cdot 100$	2·05	5·18	6·80	9·04	11·37
$\sqrt[3]{b} \cdot 100$	9·14	11·29	12·11	13·20	14·05
Ionisierungsspannung in Volt	21·5	15·4	13·3	11·5	

auf einem Influenzeffekt, der von der gegenseitigen Deformierbarkeit der Elektronenhüllen der Edelgasatome herrührt. Die Deformierbarkeit aber wächst mit der Grösse der Atome[1]) und offenbar in einer solchen Weise, dass die Beziehung (9a) zustande kommt[2]). Bemerkenswert ist noch, dass mit einiger Näherung, wie Fig. 1 zeigt, auch die reziproken Ionisierungsspannungen dem Radius proportional wachsen.

Wir benutzen die Gleichungen (9a) bis (9c), um den Radius des *Em*-Atoms mit Hilfe des Siedepunkts, sowie des *a*- und *b*-Wertes zu schätzen und finden $1{\cdot}22_7$, $1{\cdot}22_7$, $1{\cdot}19_1$, im Mittel $1{\cdot}21_5 \cdot 10^{-8}$ cm. Setzt man den Mittelwert in (4a) ein, so erhält man die Abschirmungskonstante $s_{Em} = 54{\cdot}6$.

Schliesslich kann man mit den Werten für a_{Em} und s_{Em} noch die Radien von Ra^{++} und Th^{4+} schätzen. Aus (4a) folgt für Ionen vom Typus des *Em*-Atoms:

$$\frac{a_M}{a_{Em}} = \frac{Z_{Em} - s_{Em}}{Z_M - s_{Em}} . \qquad (4b)$$

Damit folgt: $k_{Ra} = 1{\cdot}14$, $k_{Th} = 1{\cdot}08$ Å. Wir prüfen k_{Ra} durch den Vergleich des Ganges der Radien mit dem von Gitterabständen vermutlich gleichstruierter Salze. Das spärliche Material ist in Tabelle 5 zusammengestellt und zeigt, dass die Abstufung der Ionengrössen mit der Abstufung der Ionenabstände nicht im Widerspruch steht. Wegen k_{Th} vgl. auch S. 268.

[1]) K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 (1923); K. Fajans und G. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1 (1923); M. Born und W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik **23**, 384 (1924); **26**, 196 (1924); I. A. Wasastjerna, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 193 (1922).

[2]) Auch in anderen Substanzreihen, z. B. bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, scheint eine ähnliche Beziehung zwischen den Dimensionen der Moleküle und den Siedepunkten zu bestehen, da diese proportional den dritten Wurzeln aus den Molekularvolumina der flüssigen Stoffe beim Kochpunkt wachsen.

Tabelle 5.

	Sr	*Δ*	*Ba*	*Δ*	*Ra*
$\sqrt[3]{V}$ der Chloride	3·74	0·04	3·78	0·15	3·93
$\sqrt[3]{V}$ der Bromide	3·84	0·12	3·96	0·09	4·05
Radien in A	0·87	0·19	1·06	0·08	1·14

c) Die Radien dreifach geladener Ionen.

Das Rechenverfahren von Fajans und Herzfeld kommt bei dreiwertigen Ionen nicht in Frage, da man binäre Verbindungen vom *NaCl*-Typus mit solchen Ionen nicht kennt. Die einzige gut studierte hierher gehörige Verbindung, das *AlN*, kristallisiert nach H. Ott[1]) im Wurtzitgitter und enthält keine Ionen, sondern Atome.

Wir schätzen daher die Radien von Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}

α) durch lineare Extrapolation aus den Nachbarn,

β) durch Anwendung von (4 a).

Dadurch erhält man die in Tabelle 3, Spalte 4 und 5 verzeichneten Daten, deren Gang mit der Abstufung der kürzlich von V. M. Goldschmidt, Barth und Lunde[2]) mitgeteilten Gitterabstände der Oxyde nicht im Widerspruch steht.

	Sc	*Δ*	*Y*	*Δ*	*La*
Gitterabstände der Oxyde . . .	9·79	0·81	10·60	(0·9)	(11·5)
Ionenradius (Tabelle 3, Spalte 4).	$0{\cdot}68_1$	$0{\cdot}14_6$	$0{\cdot}82_7$	$0{\cdot}17_7$	$1{\cdot}00_4$

Die extrapolierten Radien von *Sc*, *Y* und *La* benutzen wir nun, um mit den in Tabelle 6 zusammengestellten Angaben von Goldschmidt, Barth und Lunde über die Struktur der Sesquioxyde der seltenen Erden die Ionenradien dieser Elemente zu berechnen. Bei der Berechnung wird, wie auf S. 256, angenäherte Proportionalität zwischen Ionenabstand und Ionenradius angenommen, d. h. es wird Formel (2) $r = \beta k + \text{const.}$ benutzt. Die beiden Konstanten der Gleichung sind abhängig vom Gittertypus und vom Abstossungspotential der Ionen. Man hat deshalb für jeden Strukturtypus und bei nicht kubischen Kristallen für jede Achsenrichtung eine besondere Gleichung aufzustellen, ausserdem zu überlegen, ob die verglichenen Kationen

1) Zeitschr. f. Physik **22**, 201 (1924).

2) Det norske Vid. Akad. i Oslo Skr. I, M.-N. Kl. 1925, Nr. 7.

die gleiche Zahl von Aussenelektronen und damit das gleiche Abstossungspotential haben. Dies ist bei den Ionen Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} einerseits und den Ionen der seltenen Erden andererseits der Fall, da sie sämtlich aussen eine Edelgasschale mit 8 Elektronen haben. Wendet man Gleichung (2) auf gleichstruierte Oxyde von *Sc*, *Y* und der seltenen Erde *E* an, so folgt:

$$k_E = \frac{(k_Y - k_{Sc})(r_E - r_{Sc})}{r_Y - r_{Sc}} + k_{Sc}. \qquad (10)$$

Tabelle 6. Kristallstrukturverhältnisse der Sesquioxyde der seltenen Erden nach V. M. Goldschmidt.

Ordnungszahl	Element	Gitterabstände				Daraus berechnete Ionenradien	$\sqrt[3]{MV}$ von $M_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$ (v. Hévésy)	Daraus berechnete Ionenradien
		Typus A hexagonal		Typus B krist. Syst. unsicher	Typus C kubisch			
		a	*c*					
21	*Sc*	—	—	—	9·79	**$0{\cdot}68_1$**	—	—
39	*Y*	—	—	—	10·60	**$0{\cdot}82_7$**	6·221	**$0{\cdot}82_7$**[1]
57	*La*	3·945	6·151	—	(11·5)	**$1{\cdot}00_4$**	—	—
58	*Ce*	3·880	6·057	—	—	$0{\cdot}93_0$	—	—
59	*Pr*	3·851	5·996	—	—	$0{\cdot}91_0$	6·332	**$0{\cdot}91_0$**[1]
60	*Nd*	3·841	6·009	1·046 r'_{Gd}	—	$0{\cdot}90_0$	6·320	$0{\cdot}90_1$
62	*Sm*	—	—	1·013 r'_{Gd}	10·85	$0{\cdot}87_2$	6·282	$0{\cdot}87_2$
63	*Eu*	—	—	—	10·84	$0{\cdot}87_1$	6·277	$0{\cdot}86_9$
64	*Gd*	—	—	r'_{Gd}	10·79	$0{\cdot}86_1$	6·269	$0{\cdot}86_3$
65	*Tb*	—	—	—	10·70	$0{\cdot}84_5$	—	—
66	*Dy*	—	—	—	10·63	$0{\cdot}83_2$	6·238	$0{\cdot}84_0$
67	*Ho*	—	—	—	10·58	$0{\cdot}82_3$	6·224	$0{\cdot}82_9$
68	*Er*	—	—	—	10·54	$0{\cdot}81_6$	6·210	$0{\cdot}81_9$
69	*Tu*	—	—	—	10·52	$0{\cdot}81_2$	—	—
70	*Yb*	—	—	—	10·39	$0{\cdot}78_9$	6·172	$0{\cdot}79_0$
71	*Cp*	—	—	—	10·37	$0{\cdot}78_5$	6·169	$0{\cdot}78_8$

Setzt man beispielsweise aus Tabelle 6 die Zahlen für die im Typus C kristallisierenden kubischen Oxyde von *Sc* und *Y*, sowie die oben berechneten Ionenradien der Tabelle 3 (Spalte 4) dieser Elemente in (10) ein, so erhält man:

$$k_E = 0{\cdot}1803\,(r_E - 9{\cdot}79) + 0{\cdot}681 = 0{\cdot}180_3\,r_E - 1{\cdot}084. \qquad (10\,a)$$

Diese Gleichung liefert dann mit den r_E-Werten der Tabelle 6 (Spalte 6) eine Reihe von Radien k_E von seltenen Erdionen, die in Spalte 7 der Tabelle 6 aufgeführt sind. Aus Tabelle 6 (Spalte 5) sieht

[1]) Die fettgedruckten Werte sind bei der Berechnung vorgegeben.

man weiter, dass die Oxyde von *Sm* und *Gd* nach Goldschmidt und Mitarbeitern ausser im Typus C auch im Typus B kristallisieren. Da in diesem Typus auch das *Nd* kristallisiert, ergibt sich die Möglichkeit, k_{Nd} zu berechnen. Aus den angegebenen prozentualen Gitterabstandsdifferenzen folgt:

$$r'_{Sm} = 1{\cdot}013\, r'_{Gd}; \qquad r'_{Nd} = 1{\cdot}046\, r'_{Gd},$$

worin r' den Gitterabstand im Typus B bedeutet. Setzt man nun die oben gewonnenen k-Werte für *Sm* und *Gd* in (10) ein, so folgt hiermit:

$$k_{Nd} = (k_{Sm} - k_{Gd}) \frac{(r'_{Nd} - r'_{Gd})}{(r'_{Sm} - r'_{Gd})} + k_{Gd} = 0{\cdot}011 \frac{0{\cdot}046\, r'_{Gd}}{0{\cdot}013\, r'_{Gd}} + 0{\cdot}86_1 = 0{\cdot}90_0.$$

Da Nd_2O_3 ausser in der Modifikation B auch im Typus A kristallisiert, und da im gleichen Typus auch die Oxyde von *La*, *Ce* und *Pr* auftreten, benutzen wir nunmehr die k-Werte von *La* und *Nd*, um auch die Radien von *Ce* und *Pr* zu ermitteln. Setzt man die Zahlen der Tabelle 6 (Spalte 3 bzw. 4) und $k_{La} = 1{\cdot}00_4$, $k_{Nd} = 0{\cdot}90_0$ (siehe oben) in (10) ein, so folgen die in Spalte 7 der Tabelle 6 angegebenen Werte für Ce^{3+} und *Pr*.

Die gewonnenen Ionengrössen können zum Teil noch an den von G. v. Hevesy[1]) bestimmten Molekularvolumina V der isomorphen Verbindungen $M_2(SO_4)_3 . 8\, H_2O$ kontrolliert werden, deren 3. Wurzeln in Spalte 8 der Tabelle 6 aufgeführt sind. Man muss, da nur die entsprechende *Y*-Verbindung, nicht aber die *Sc*- und die *La*-Verbindungen bekannt sind, einen von den mit Goldschmidts Daten berechneten Radien übernehmen. Wählt man $k_{Pr} = 0{\cdot}910$, so folgt, da $\sqrt[3]{V}$ dem Gitterabstand r proportional ist, mit (10):

$$\left.\begin{aligned} k_E = (k_{Pr} - k_Y) \frac{\sqrt[3]{V_E} - \sqrt[3]{V_Y}}{\sqrt[3]{V_{Pr}} - \sqrt[3]{V_Y}} + k_Y = 0{\cdot}083\, \frac{\sqrt[3]{V_E} - 6{\cdot}221}{0{\cdot}111} \\ + 0{\cdot}827 = 0{\cdot}748 \sqrt[3]{V_E} - 3{\cdot}825. \end{aligned}\right\} \quad (10\,\text{b})$$

Mit dieser Gleichung erhält man die in Spalte 9 der Tabelle 6 erhaltenen Radien, die gut mit den aus Goldschmidts Zahlen erhaltenen übereinstimmen.

d) Die Radien vierwertiger Ionen[2]).

α) Lineare Extrapolation aus den Zahlen für ein- und dreiwertige Ionen der Tabellen 1 und 3 liefert die zu niedrigen Werte (vgl. S. 258):

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **147**, 217; **150**, 68 (1925).

[2]) Da verschiedene dieser Ionen wie Si^{4+}, Ti^{4+} nicht bekannt sind und vielleicht auch in Kristallen nicht isoliert existieren, bedeutet der „Ionenradius" hier den Radius des Atomrumpfes, dessen Elektronen an der chemischen Bindung unbeteiligt sind.

Si^{4+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}	Ce^{4+}
$0{\cdot}33_8$	$0{\cdot}62_5$	$0{\cdot}78_4$	$0{\cdot}97$ Å.

β) Formel (4a) liefert mit den s'- und a'-Werten auf S. 259:

Si^{4+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}	Ce^{4+}
$0{\cdot}35_8$	$0{\cdot}63_5$	$0{\cdot}78_5$	$0{\cdot}98_0$ Å.

Diese Zahlen lassen sich prüfen an dem Gang der 3. Wurzeln der Molvolumina der Oxyde, die nach v. Hevesy folgende Werte haben:

	TiO_2		ZrO_2		CeO_2	HfO_2	ThO_2
$\sqrt[3]{V}$	2·68	0·10	2·78	0·10	2·88	2·79	2·96
k_M	$0{\cdot}63_5$	0·15	$0{\cdot}78_5$	0·20	$0{\cdot}98_0$		

Nimmt man gleiche Struktur und gleichen Bindungscharakter bei diesen Oxyden an, so kann man die unter β) für Ti und Zr geschätzten Radien und die $\sqrt[3]{V}$ in eine (10b) entsprechende Gleichung einsetzen und erhält so:

Ce^{4+}	Hf^{4+}	Th^{4+}
0·93	0·82	1·06 Å.

Der Radius von Th^{4+} stimmt gut mit dem oben berechneten $k_{Th} = 1{\cdot}08$ überein; bei Ce^{4+} zeigt sich dagegen eine erhebliche Diskrepanz von mehreren Prozenten, die nicht aufgeklärt ist.

2. Schätzung der Grösse von Ionen mit 18 Aussenelektronen.

Neben den Ionen vom Edelgastypus sind bekanntlich die Ionen mit 18 Aussenelektronen[1]) vom Typus des Cu^+, Ag^+, Au^+; Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++} usw. von Bedeutung. Die auf die Gittertheorie von Born und Landé gegründete Rechnung von F. und H. kann auf binäre Verbindungen dieser Ionen, die im Kochsalzgitter kristallisieren, etwa auf $AgCl$, CdO usw. nicht angewendet werden, da das Abstossungspotential eines Ions mit 18 Aussenelektronen unbekannt ist, und da ausserdem nach Fajans und Joos[2]) bei diesen Ionen besonders starke Deformationen der Elektronenhüllen der mit ihnen verbundenen Anionen zu erwarten sind, die es nicht mehr erlauben, mit starren Ionen wie bei den Alkalihalogeniden zu rechnen. Es lassen sich daher nur Grenzen für die Radien dieser Ionen schätzen, wobei wir wieder die Formel (4a) benutzen, die sich bereits bei der Berechnung der zweiwertigen Ionen (Tabelle 3) bewährte. Die durch die folgenden Schät-

[1]) Vgl. H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 378 (1921). Vgl. auch W. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229 (1916), der auf stabile Ionen mit den Gesamtelektronenzahlen 28 und 46 hinwies.

[2]) Loc. cit.

zungen zu gewinnenden Werte sind natürlich recht unsicher, lassen sich jedoch in Bezug auf ihre Abstufung am Gang einer Reihe von physikalischen Eigenschaften der Verbindungen prüfen und stützen.

a) Wir gehen von k_K aus, dessen Radius nach (4a) und Tabelle 1 mit

$$k_K = \frac{1{\cdot}06 \cdot 9}{19 - 7{\cdot}00} = 0{\cdot}79 \text{ Å}$$

wiedergegeben werden kann.

Vom K bis zum Cu wächst Z von 19 auf 29, n bleibt konstant $= 3$, die Zahl der Elektronen in der M-Schale wächst von 8 auf 18. Wir können zunächst aus dem Gang der Abschirmungskonstanten der Röntgenspektroskopie (Tabelle 1) schliessen, dass $s_{Cu} > s_K$ sein muss. Da s stets langsamer als Z wächst, ist weiter zu folgern $s_{Cu} < (s_K + 10)$. Setzt man diese Grenzwerte in (4a) ein, so erhält man $0{\cdot}43 < k_{Cu} < 0{\cdot}79$.

Aus Tabelle 1 sowie den zitierten Angaben von Turner folgt, dass s pro Elektron um etwa 0·6 Einheiten wächst. Damit ergibt sich $s_{Cu} \sim (s_K + 6) \sim 13$. Damit folgt $k_{Cu} \sim 0{\cdot}60$.

Eine entsprechende Überlegung für Ag^+ führt zu $s_{Rb} < s_{Ag} < (s_{Rb} + 10)$. Damit folgen die Grenzwerte $k_{Ag} = 0{\cdot}58$ bis $0{\cdot}89$. Setzt man ähnlich wie oben $s_{Ag} \sim (s_{Rb} + 6) \sim 24$, so folgt $k_{Ag} = 0{\cdot}74$.

Zur Schätzung des Radius von Au^+ benutzt man zunächst $s_{Em} > s_{Au} > s_{Cs}$; daraus folgen mit (4a) die Grenzen $k_{Au} = 0{\cdot}54$ bis $1{\cdot}06$. Durch graphische Interpolation der gegen die Gesamtelektronenzahlen E aufgetragenen s-Werte der Tabelle 1 erhält man sodann $s_{Au} \sim 48$, $k_{Au} \sim 0{\cdot}86$. Schliesslich kann man aus dem in Tabelle 6 aufgeführten Radius von Cp^{3+} mit (4a) $s_{Cp} \sim 37$ (graphisch ~ 40) und damit $s_{Au} \sim (s_{Cp} + 8 \cdot 0{\cdot}6) \sim 42$, $k_{Au} \sim 0{\cdot}72$ schätzen. Da eine Entscheidung nicht zu treffen ist, wird weiterhin mit den Mittelwerten $s_{Au} \sim 45$, $k_{Au} \sim 0{\cdot}77 \cdot 10^{-8}$ cm gerechnet.

Eine Prüfung der gewonnenen Werte $k_{Cu} = 0{\cdot}60$, $k_{Ag} = 0{\cdot}74$ und $k_{Au} = 0{\cdot}77$ in bezug auf ihre Abstufung ist nur insofern möglich, als man aus den von P. Niggli zusammengestellten Volumenverhältnissen sehr weniger isomorpher Verbindungen schliessen kann, dass die Molekularvolumina ebenfalls vom Cu bis zum Au steigen (Tabelle 7).

b) Aus (4a) folgt:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{Z_2 - s}{Z_1 - s}.$$

Setzt man hierin für a_1 und s die oben geschätzten Mittelwerte für k_{Cu} und s_{Cu} usw. ein, so kann man $a_2 = k_{Zn}$ bzw. k_{Ga} usw. schätzen.

Man erhält so die in Tabelle 7 enthaltenen Schätzungen, deren Abstufung dem Gang der ebenda aufgeführten Eigenschaften nicht zuwiderläuft.

Tabelle 7.

	Cu	Δ	*Ag*	Δ	*Au*
$\sqrt[3]{MV}$ der M_2Te	—	—	~ 3·6	~ 0·3	~ 3·9
„ $M_2Cs_3Ba(CNS)_7$ . .	7·15	0·11	7·26	—	—
„ „ $M_2Cs_3Sr(CNS)_7$ . .	7·07	0·13	7·20	—	—
k	0·60	0·14	0·74	0·03	0·77
	Zn	Δ	*Cd*	Δ	*Hg*
$\sqrt[3]{\text{Ionenrefraktion}}$	0·662	0·684	1·346	0·371	1·717
k	0·56	0·15	0·71	0·03	0·74
	Ga	Δ	*In*	Δ	*Tl*
Gitterabstände der M_2O_3 . . .	(9·52)	0·60	10·12	0·45	10·57
k	0·53	0·15	0·68	0·04	0·72

3. Zusammenstellung der Ionengrössen.

Sämtliche berechneten und geschätzten Daten über Ionengrössen sind in Tabelle 8 nebst Differenzen und Differenzenquotienten zusammengestellt. Die Genauigkeit der Absolutwerte ist schwer abzuschätzen; die Fehler können ein Mehrfaches von 10% betragen. Worauf es aber hier und in der folgenden 10. Mitteilung ankommt, das ist der Gang der Werte, der den wirklichen Verhältnissen wesentlich nahe kommen dürfte, da er dem Gang zahlreicher physikalischer Eigenschaften entspricht. Die in Tabelle 8 angeführten Δ-Werte zeigen in allen Spalten durchweg einen regelmässigen Gang. Dieser Gang ist gestört bei O^{--} und Ba^{++}; namentlich dass $k_{Ba} = k_{Cs}$ ist und nicht kleiner als k_{Cs}, muss als unbefriedigend hervorgehoben werden. Die Unstimmigkeit kann entweder auf den Ungenauigkeiten der in Tabelle 2 zusammengestellten Ionenabstände beruhen, kann aber auch eine Folge davon sein, dass die der Theorie von Born und Landé und den weiteren Schätzungen zugrunde gelegten Annahmen, unter anderem die Nichtberücksichtigung der Deformation der Elektronenhüllen, eben nur Näherungsannahmen sind.

Tabelle 8. Ionenradien in 10^{-8} cm. Nur als Schätzungen der Absolutwerte zu betrachten.

	VI	Δ	VII	Δ	O	Δ	I	Δ	II	Δ	III	Δ	IV
	O^{--} $0{\cdot}86_7$	0·13	F^{-} 0·74	0·13	Ne $0{\cdot}60_9$	$0{\cdot}09_2$	Na^{+} $0{\cdot}51_7$	0·08	Mg^{++} 0·44	0·04	Al^{+++} $0{\cdot}39_8$	0·03	Si^{4+} $0{\cdot}35_8$
Δ_1	$0{\cdot}23_3$		0·21		$0{\cdot}25_7$		$0{\cdot}27_7$		$0{\cdot}27_5$		$0{\cdot}28_3$		$0{\cdot}27_7$
	S^{--} $1{\cdot}10_0$	$0{\cdot}14_7$	Cl^{-} $0{\cdot}95_3$	$0{\cdot}08_7$	A $0{\cdot}86_8$	$0{\cdot}07_2$	K^{+} $0{\cdot}79_4$	$0{\cdot}07_9$	Ca^{++} $0{\cdot}71_5$	$0{\cdot}03_4$	Sc^{+++} $0{\cdot}68_1$	$0{\cdot}04_6$	Ti^{4+} $0{\cdot}63_5$
Δ_2	$0{\cdot}06_3$		$0{\cdot}06_8$		$0{\cdot}09_8$		$0{\cdot}12_0$		$0{\cdot}15_2$		$0{\cdot}14_6$		$0{\cdot}15_0$
	Se^{--} $1{\cdot}16_3$	$0{\cdot}14_2$	Br^{-} $1{\cdot}02_1$	$0{\cdot}05_7$	Kr $0{\cdot}96_4$	$0{\cdot}05_0$	Rb^{+} $0{\cdot}91_4$	$0{\cdot}04_7$	Sr^{++} $0{\cdot}86_7$	$0{\cdot}04_0$	Y^{+++} $0{\cdot}82_7$	$0{\cdot}04_2$	Zr^{4+} $0{\cdot}78_5$
Δ_3	0·08		$0{\cdot}10_1$		$0{\cdot}12_6$		$0{\cdot}15_6$		0·19		$0{\cdot}17_7$		0·20
	Te 1·24	0·12	J^{-} $1{\cdot}12_2$	$0{\cdot}03_2$	X $1{\cdot}09_0$	0·03	Cs^{+} 1·06	0·00	Ba^{++} 1·06	$0{\cdot}05_8$	La^{+++} [1] $1{\cdot}00_4$	$0{\cdot}02_4$	Ce^{4+} 0·98 Hf^{4+} 0·82
Δ_4					$0{\cdot}12_5$				0·08				0·10
					Em $1{\cdot}21_5$				Ra^{++} 1·14				Th^{4+} 1·08
$\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3 : \Delta_4$	3·7 : 1 : 1·27		3·1 : 1 : 1·5		2·6 : 1 : 1·3 : 1·3		2·3 : 1 : 1·3		1·8 : 1 : 1·25 : 0·53		1·9 : 1 : 1·2		1·85 : 1 : 1·33 : 0·67
							Cu^{+} 0·60	0·04	Zn^{++} 0·56	0·03	Ga^{+++} 0·53		
							0·14		0·15		0·15		
							Ag^{+} 0·74	0·03	Cd^{++} 0·71	0·03	In^{+++} 0·68		
							0·03		0·03		0·04		
							Au^{+} 0·77	0·03	Hg^{++} 0·74	0·02	Tl^{+++} 0·72		

[1] Radien der seltenen Erdionen siehe Tabelle 6.

II. Anhang.

Rechnerisches zu I, 1, b, δ, S. 260. Mit H. Wassermann.

Die Aufstellung der Näherungsgleichung (8) für den Zusammenhang des Ionenabstandes und der Ionengrössen a und k zweifach geladener Ionen erfolgte auf demselben Wege, den K. Fajans und K. F. Herzfeld zur Ableitung der entsprechenden Gleichung (1) für einfach geladene Ionen gegangen sind. Nach Born und Landé lautet die Ausgangsgleichung für das Gesamtpotential Φ eines Gitters vom *NaCl*-Typus, das aus Ionen aufgebaut ist, deren äussere Elektronenschale man sich in erster Näherung durch einen starren Elektronenkubus ersetzt denkt:

$$\left.\begin{aligned} \Phi = \frac{1{\cdot}742 e^2}{r} + \frac{14}{9} \cdot 12{\cdot}376\, e^2 \frac{k^4 - a^4}{r^5} - \frac{32}{3} e^2 \frac{k^6 - a^6}{r^7} \\ - \frac{14}{9} \frac{e^2}{r^9} \{4{\cdot}714\,(k^8 - a^8) + 2647{\cdot}4\, k^4 a^4 + 65{\cdot}630\,(k^8 + a^8)\}, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

e bedeutet hierin die Elementarladung. Bei binären Verbindungen mit n-fach geladenen Ionen ergibt sich:

$$\Phi = \frac{n^2 e^2 \cdot 1{\cdot}742}{r} + \frac{14}{9} \frac{n e^2}{r^5} \cdot 12{\cdot}376\,(k^4 - a^4) - \frac{32}{3} \frac{k^6 - a^6}{r^7} n e^2$$

$$- \frac{14}{9} \frac{e^2}{r^9} \{4{\cdot}714\, n\,(k^8 - a^8) + 2647{\cdot}4\, k^4 a^4 + 65{\cdot}630\,(k^8 + a^8)\}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$\left.\begin{aligned} - \frac{d\Phi}{dr} = \frac{1{\cdot}742\, n^2 e^2}{r^2} + \frac{70}{9} \frac{n e^2}{r^6} \cdot 12{\cdot}376\,(k^4 - a^4) - \frac{7 \cdot 32}{3} \frac{(k^6 - a^6) n e^2}{r^8} \\ - \frac{14 e^2}{r^{10}} \{4{\cdot}714\, n\,(k^8 - a^8) + 2647{\cdot}4\, k^4 a^4 + 65{\cdot}630\,(k^8 + a^8)\} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Nach Multiplikation mit $\frac{r^{10}}{k^8}$ und Einführung von $\frac{r^2}{k^2} = y$; $\frac{a^2}{k^2} = x$ ergibt sich:

$$y^4 + \frac{55{\cdot}257}{n} y^2 (1 - x^2) - \frac{42{\cdot}863}{n} y\,(1 - x^3)$$

$$= \frac{1}{n^2} \{8{\cdot}0368\, x^4 (65{\cdot}630 - 4{\cdot}714\, n) + 21276\, x^2 + 8{\cdot}0368\,(65{\cdot}630 + 4{\cdot}714\, n)\}.$$

Bei den Verbindungen der Tabelle 2 ist $n = 2$. Damit folgt:

$$\left.\begin{aligned} y^4 + 27{\cdot}629\, y^2 (1 - x^2) - 21{\cdot}432\, y\,(1 - x^3) \\ = 112{\cdot}92\, x^4 + 5319\, x^2 + 150{\cdot}81. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Das von **Fajans** und **Herzfeld** benutzte Näherungsverfahren wurde von Herrn H. **Wassermann** zur Lösung der Gleichung (13) benutzt, und zwar wurde eine Reihe von Werten von $\frac{a}{k} = \sqrt{x}$ vorgegeben und damit eine Reihe von Werten für $\sqrt{y} = \frac{r}{k}$ ausgerechnet.

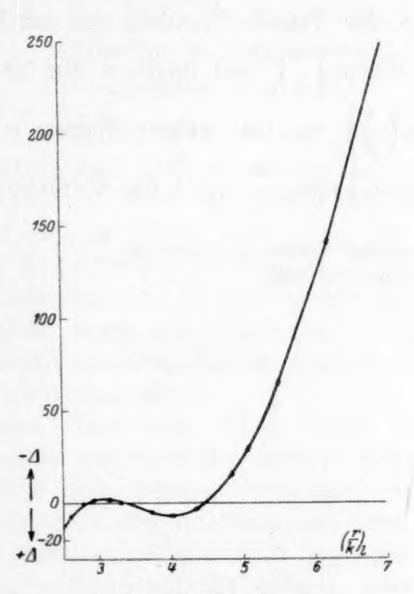


Fig. 2. Korrekturkurve.

Tabelle 9.

$\sqrt{x} = \frac{a}{k}$	$\sqrt{y} = \frac{r}{k}$	$\left(\frac{r}{k}\right)_l$	$\Delta = 1000\left[\left(\frac{r}{k}\right)_l - \left(\frac{r}{k}\right)\right]$
0·819	2·5843$_7$	2·5917	+ 7·3
0·9147	2·7740$_5$	2·7748	+ 0·75
1·0000	2·9400	2·9380	− 2·0
1·1067	3·1444	3·1421	− 2·3
1·1893	3·3009	3·3001	− 0·8$_3$
1·4142	3.7256	3·7304	+ 4·8
1·5651	4·0127$_5$	4·0190	+ 6·25
1·7321	4·3352$_5$	4·3385	+ 3·25
2·0000	4·8667	4·8510	− 15·68
2·1148	5·0996$_7$	5·0705	− 29·17
2·3403	5·5669	5·5019	− 65·0
2·6962	6·3246	6·1828	−141·8
3·1623	7·3443	7·0745	−269·8

Diese Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die graphische Auftragung der Werte von $\frac{r}{k}$ gegen $\frac{a}{k}$ ergab annähernde Proportionalität der ersten acht Werte der Tabelle 9. Aus dem zweiten bis siebenten Wert dieser Tabelle wurde die Interpolationsgleichung

$$r = 1{\cdot}913\, a + 1{\cdot}025\, k \tag{8}$$

ermittelt. Spalte 3 der Tabelle 9 enthält die mit Hilfe dieser Gleichung ermittelten Werte $\left(\frac{r}{k}\right)_l$ und Spalte 4 die 1000-fachen Abweichungen der Werte $\left(\frac{r}{k}\right)_l$ von den wahren Werten von $\frac{r}{k}$. Die Auftragung der Δ-Werte gegen $\frac{r}{k}$ ergibt die Korrekturkurve der Fig. 2.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
7. Dezember 1925.

R. Grassmann als Verkünder „neuerer“ physiko-chemischer Ideen.

Von

Edmund O. v. Lippmann.

(Eingegangen am 8. 1. 26.)

Durch eine Anmerkung in A. Riehls „Philosophischem Kritizismus“, dessen zweiter Band 1925 aus seinem Nachlasse erschien, wurde ich auf R. Grassmanns Werk „Das Weltleben oder die Metaphysik“ aufmerksam, das 1881 zu Stettin herauskam; dort wirkten des Verfassers Vater, J. Grassmann, der Erfinder des nach ihm benannten Hahnes an der Luftpumpe und erste Erforscher der einfachsten Gesetze der Kristallgestalten, sowie sein Bruder H. Grassmann, der Autor der in der Mathematik epochemachenden „Ausdehnungslehre“ (seit 1844), und bedeutende Sanskrit-Gelehrte.

Das Buch vom „Weltleben“, durch dessen irreführenden Nebentitel und absonderliche, das Verständnis erschwerende, „sprachreinigende“ Schrullen man sich nicht beirren lassen darf, zeichnet sich nun dadurch aus, dass es zahlreiche Anschauungen lehrt und entwickelt, die zumeist als der neuesten Wissenschaft angehörig gelten; die einen zucken als Gedankenblitze auf, die anderen werden ausführlich vorgetragen, aus allem aber leuchtet ein durchaus selbständiger und originaler Geist. Ohne auf die Gesamtheit des Gebotenen einzugehen, was an dieser Stelle auch unmöglich wäre, sei nur auf einiges besonders Bemerkenswerte hingewiesen.

Lehren gemäss, deren erste Veröffentlichungen bis 1862 zurückgehen, sind sichtbares Licht, unsichtbares Licht, meist „strahlende Wärme“ genannt, und Elektrizität, von der nämlichen Beschaffenheit, und auch die kleinsten Teilchen des sog. Äthers stellen ein gleich viel positive und negative Elektrizität enthaltendes „Wesens-Paar“ oder „E-Paar“ vor, woraus sich die Eigenschaften des Äthers, und vor allem seine Unwägbarkeit, erklären lassen[1]). Die kleinsten Teilchen der Elektrizität haben Masse, und jedes elektrische Wesen wird von jedem körperlichen angezogen und abgestossen[2]).

---

[1]) S. 66, 83, 84, 90.

[2]) S. 83.

Jedes Atom besteht aus einem (und bei anderen Elementen als dem Wasserstoff vielleicht auch aus mehr als einem) einfachen, fast punktförmig kleinem Kern, der seine Masse und sein Gewicht bedingt, sowie aus einer Hülle jener aus positiver und negativer Elektrizität zusammengesetzten *E*-Paare, die sich um ihn und umeinander in geordneten Schwingungsbahnen bewegen[1]. Der Kern zieht die Hülle als solche an, und erst die kreisenden *E*-Paare verleihen dem Ganzen die raumerfüllende Grösse, die Leiblichkeit[2]. Nach aussen hin bewirkt der Kern die Anziehung anderer Atome, die Hülle aber die in der Nähe hervortretende Abstossung[3]. Die entgegengesetzten positiven und negativen Elektrizitäten der Wesens-Paare ziehen sich an, die gleichartigen stossen sich ab; die Paare als solche stossen sich ebenfalls ab, und zwar, wie die Berechnung ergibt, umgekehrt wie die vierten Potenzen ihrer Entfernungen[4].

Diese Überlegungen führen zum Schlusse, dass chemische Stoffe in ihren Vereinigungen gänzlich andere Eigenschaften besitzen als in freiem Zustande, indem die elektrischen Hüllen, die sie als doppelte Schicht der positiven und negativen Elektrizität umgeben, ihre Einflüsse geltend machen, veränderte Lagerungen und Deformationen hervorrufen usw. Die Tatsache, dass die chemische Verwandtschaft durch Elektrizität bedingt ist, macht es auch begreiflich, dass chemische Verbindungen durch genügend starke elektrische Ströme zerlegt werden, und zwar in Lösungen vermöge andauernder abwechselnder Zersetzungen und Vereinigungen, unter Wanderung der elektrischen Ladungen[5]. Anders aber als in Flüssigkeiten erfolgt die Leitung der Elektrizität in metallischen Drähten u. dgl., denn in diesen (und zwar auch im Inneren) wandern allein die eigentlichen „Elektrizitäts-Wesen", daher auch mit einer ungeheueren, jener des Lichtes gleichkommenden Geschwindigkeit[6].

Diese spärlichen Andeutungen mögen genügen. Sie beweisen höchst merkwürdige Vorausnahmen und Vorahnungen späterer Ideen, die, gleich jenen der „Ausdehnungslehre", unbeachtet blieben, weil der Verfasser an abgelegener Stätte wirkte und schrieb, und unverstanden, weil sie der Zeit zu weit voraus waren.

[1] S. 179 ff.; 235.
[2] S. 235 ff.
[3] S. 179.
[4] S. 181.
[5] S. 191 ff., 196 ff.; 237
[6] S. 200.

Keimbildung in übersättigten Gebilden.

Von

M. Volmer und **A. Weber.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 25.)

1. Theorie.

Der hier zu beschreitende Weg geht auf Überlegungen von W. Gibbs zurück, die seither bei Behandlung der Keimbildungsfrage unbeachtet geblieben sind[1], obgleich sie eine Möglichkeit bieten, das Problem exakter anzufassen, als es bisher geschehen ist. Wir nehmen der bequemen Ausdrucksweise halber zunächst einen speziellen Fall, nämlich die Bildung der flüssigen Phase aus einem übersättigten Dampf eines reinen Stoffes (Phase a). Der Druck des übersättigten Dampfes bei der konstanten Temperatur T sei p_r, während der kleinere Druck p_∞ den Druck des gesättigten Dampfes, d. h. den Gleichgewichtsdruck über einer ebenen Oberfläche der zugehörigen flüssigen Phase (b) bedeutet. Der Dampf vom Druck p_r ist nur unter gewissen Bedingungen, insbesondere nur bei Abwesenheit der flüssigen Phase stabil. Für diese Art von bedingter Stabilität ist der Ausdruck Metastabilität seit Ostwald gebräuchlich.

Den Grund für diese Art der Stabilität hat man schon seit langem in den bei der Bildung der neuen Phase auftretenden Kapillararbeiten erkannt. Als ein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung kann man die Rechnungen von Smoluchowsky[2] benutzen. Wenn, wie es dabei geschehen ist, die Kapillarkräfte unberücksichtigt bleiben, so ergibt sich, dass eine merkliche Substanzmenge nie eine beobachtbare Zeit hindurch im übersättigten Zustand gefunden werden kann. Die Kapillarkräfte sind die alleinige Ursache für die Metastabilität. Es ist daher berechtigt, mit Gibbs als Mass der (Meta-)Stabilität eines übersättigten Gebildes, z. B. Dampfes, die Arbeit zu nehmen, die gegen die

[1] Uns wären die betreffenden Kapitel in den Thermodynamischen Studien von W. Gibbs, S. 296ff., wohl auch entgangen, wenn wir nicht bereits vor der Lektüre ähnliche Überlegungen angestellt hätten.

[2] Ann. d. Physik **25**, 205 (1908).

Kapillarkräfte zu leisten ist, um einen Zustand zu erzeugen, bei dem freiwillig die weitere Abscheidung der neuen Phase b stattfindet. Es ist zu beachten, dass die folgenden Betrachtungen von Gibbs streng im Sinne der klassischen Thermodynamik gehalten sind, ohne Rücksicht auf Schwankungen.

Jedem Druck p_r ist durch die bekannte Gleichung von W. Thomson

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma \cdot M}{r \cdot d} \quad (1)$$

ein kugeliges Tröpfchen der Phase b (mit der Dichte d und der Oberflächenspannung σ) vom Radius r zugeordnet, welches mit diesem Druck gerade im Gleichgewicht steht. Hat man ein Tröpfchen von dieser charakteristischen Grösse erzeugt, so genügt eine unendlich kleine Arbeit, um die Phase a völlig instabil zu machen. Es ist also die Arbeit, die zur Erzeugung eines charakteristischen Tröpfchens im Inneren eines homogenen übersättigten Dampfes erforderlich ist, die als Mass für die Stabilität des übersättigten Dampfes vom Druck p_r gesuchte Grösse.

Diese Arbeit ist, wie Gibbs zuerst durch Benutzung der thermodynamischen Funktionen abgeleitet hat, $W = \frac{1}{3}\sigma F$, wo $F = 4\pi r^2$ nach Gleichung (1) eine Funktion von p_r ist. Um deutlich zu machen, um welchen Arbeitsbetrag es sich handelt, sei die Grösse in anschaulicher Weise berechnet, und zwar auf zwei verschiedene Arten.

1. Weg[1]). Wir denken im Inneren eines sehr grossen Volumens des übersättigten Dampfes vom Druck p_r einen kleinen geschlossenen Zylinder mit Stempel, der etwas von der Phase b enthält. Der Druck, der auf den Stempel ausgeübt wird und demnach im Inneren der Phase b herrscht, sei p'_r, und zwar derart, dass $p'_r - p_r$ dem Druck gleich ist, der lediglich infolge der Kapillarkraft im Inneren eines charakteristischen Tröpfchens vom Radius r herrschen würde, falls ein solches in der Phase a vorhanden wäre; dieser Druck ist bekanntlich $p'_r - p_r = \frac{2\sigma}{r}$.

Ersetzen wir nun den Boden des Zylinders durch eine nur für den Dampf durchlässige Wand, so herrscht Gleichgewicht, da die Phase b unter dem Zusatzdruck $p'_r - p_r$ eine Steigerung des Dampfdruckes von p_∞ auf p_r erfährt. Bei diesem Druck lassen wir umkehr-

---

1) Dieser folgende Prozess wird bereits von Gibbs angedeutet.

bar durch Heben des Stempels das Volumen der Phase b um v sich vermehren und gewinnen dadurch die Arbeit

$$A_1 = (p'_r - p_r) \cdot v = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Die entsprechende Substanzmenge ist der Phase a entnommen worden, die vergleichsweise sehr gross angenommen wird, derart, dass bei konstant gehaltenem Volumen der Druck nicht abgenommen hat.

Der halbdurchlässige Boden wird nunmehr durch eine Wand mit kleiner Öffnung ersetzt und durch geeigneten Druck auf den Stempel das Volumen v der Phase b als Tropfen herausgepresst. Die dazu aufzuwendende Arbeit ist

$$A_2 = \int_0^r (p - p_r) \cdot dv = \int_0^r \frac{2\sigma}{r} 4\pi r^2 \cdot dr = 4\pi r^2 \sigma,$$

die insgesamt aufgewandte Arbeit ist

$$W = A_2 - A_1 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{8}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{1}{3} F \sigma.$$

2. Weg. Der Unterschied der freien Energie zwischen einem Tröpfchen vom Radius r und derselben Gewichtsmenge der homogenen Flüssigkeit ist $4\pi r^2 \sigma$.

Wir stellen umkehrbar über dem Dampfzustand ein Tröpfchen her, ausgehend von Flüssigkeit en masse.

a) Verdampfen der nötigen Flüssigkeitsmenge beim Druck p_∞ und Drucksteigerung von p_∞ auf p_r:

$$-\frac{4\pi r^3 \cdot d}{3M} \cdot RT + \frac{4\pi r^3 \cdot d}{3M} \cdot RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}.$$

b) Erzeugung des Tröpfchens aus dem Dampf

$$W + \frac{4\pi r^3 \cdot d}{3M} \cdot RT.$$

Die Summe der aufgewandten Arbeiten ist gleich der Zunahme der freien Energie

$$4\pi r^2 \sigma = W + \frac{4\pi r^3 \cdot d}{3M} \cdot RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}$$

unter Berücksichtigung von (1)

$$4\pi r^2 \sigma = W + \frac{4\pi r^3 \cdot d}{3M} \cdot \frac{2\sigma \cdot M}{r \cdot d}$$

$$W = \frac{1}{3} \sigma \cdot F.$$

Unter der Voraussetzung, dass die homogene Dampfmasse sehr gross ist, erhält man den gleichen isothermen Arbeitsbetrag, auch wenn das Ganze in einer wärmeundurchlässigen Hülle ist. Dann ist W gleichzeitig die gesamte Energieänderung des Systems bei Herstellung des charakteristischen Kügelchens.

Diese Grösse wird von Gibbs als Mass für die Stabilität des Dampfes eingeführt.

Durch Kombination mit (1) ergibt sich

$$W = \frac{16\,\pi\,\sigma^3 M^2}{3\,R^2 T^2 d^2 \left(\ln \frac{p_r}{p_\infty}\right)^2}$$

für $p_r = p_\infty$ wird $W = \infty$: Dampf vom Druck p_∞ ist absolut stabil. Mit steigendem p_r nimmt W unbegrenzt ab, d. h. die Stabilität wird schliesslich 0.

Wenn p_r wenig grösser als p_∞ ist, kann man für $\ln \frac{p_r}{p_\infty}$ setzen $\frac{p_r - p_\infty}{p_\infty}$; das ist die relative Übersättigung. Nennt man W die „Stabilität" der Phase, so kann man dann sagen: Die Stabilität ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Übersättigung.

Eine Schwierigkeit für die Anwendung der Gleichung tritt ein, sobald p_r so gross wird, dass das zugehörige r molekulare Dimensionen annimmt. Man kann dann mit Gibbs so verfahren, dass man an Stelle des wirklichen Molekülaggregats eine homogene Kugel sich denkt, deren Radius r so gross ist, dass der Dampfdruck gleich dem des Aggregats ist. Es ist ja durchaus möglich, durch genügenden Druck homogene Flüssigkeit von beliebig hohem Dampfdruck p_r zu erzeugen. Der Radius r hat dann mit den wirklichen Dimensionen des Molekülaggregats nichts zu tun, ist z. B. verschieden anzusetzen bei gleicher Molekülzahl, aber verschiedener Anordnung. Man wird bei der quantitativen Behandlung dieses schwierige Gebiet sehr hoher Übersättigung bis zu der Grenze, bei der in der gedachten Kugel $r = 0$, bzw. beim wirklichen Gebilde $\sigma = 0$ und damit $W = \frac{1}{3}\sigma \cdot F = 0$ wird, vorläufig ausschliessen und sich auf mässige Übersättigung beschränken müssen. In diesem Gebiet ist ein übersättigter Dampf im Sinne der bisherigen klassisch-thermodynamischen Betrachtungen völlig stabil, d. h. es bedarf eines äusseren Eingriffs einer Arbeitsleistung vom Betrag W, um die Stabilität zu stören.

Zur Verallgemeinerung des bisherigen Ergebnisses sei darauf aufmerksam gemacht, dass der Wert von $W = \frac{1}{3}\sigma \cdot F$ hervorgegangen

ist aus $\sigma \cdot F - (p'_r - p_r) \cdot v$, d. h. aus der Differenz der zur Bildung der Oberfläche der Tröpfchen nötigen Arbeit abzüglich der beim Entstehen des Volumens gewonnenen Arbeit.

Solcher Art ist offenbar in jedem beliebigen Falle die Arbeit beschaffen, die bei der Entstehung einer neuen Phase im Inneren eines grossen Systems zu leisten ist, gleichgültig, ob es sich um gasförmige, flüssige oder feste Körper handelt. Wir wollen für die neue Phase von derjenigen Grösse (und Form), die entsprechend dem charakteristischen Tröpfchen in obigem speziellen Falle gerade im Gleichgewicht mit dem übersättigten System steht, den Namen Keim benutzen. Wir können dann kurz sagen: Die Keimbildungsarbeit misst die Stabilität eines Systems im übersättigten Zustand bezüglich der Entstehung der betreffenden neuen Phase. (Dieser letzte Zusatz ist nötig, wenn die Entstehungsmöglichkeit verschiedener neuer Phasen gegeben ist, wie z. B. bei unterkühltem Schwefeldampf bei etwa 70°, wo flüssiger monokliner und rhombischer Schwefel gebildet werden können.)

Die Keimbildungsarbeit ist von Gibbs noch für verschiedene andere Beispiele berechnet worden. Für flüssige oder gasförmige Keime, die im Inneren einer unbegrenzt grossen homogenen Phase gebildet werden sollen, hat die Arbeit den Wert $\frac{1}{3}\sigma \cdot F$, wo σ jetzt die allgemeine Bedeutung der Grenzflächenspannung, oder was in diesem Falle auf dasselbe hinauskommt, der spezifischen freien Grenzflächenenergie an der betreffenden Phasengrenze besitzt. Für Kristallkeime beträgt sie unter den gleichen Umständen $W = \frac{1}{3}\sum \sigma \cdot F$ ($\sum \sigma \cdot F$ heisst: Die spezifischen Grenzflächenenergien an den kristallographisch verschiedenen Begrenzungsflächen des Kristalls gegen die homogene Phase sind mit dem betreffenden Flächeninhalt zu multiplizieren und daraus die Summe zu bilden). Von besonderem Interesse ist noch der Fall, dass bereits zwei Phasen a und b vorhanden sind und nach der Keimbildung (Phase c) an der Grenze dieser Phasen gefragt ist. Die Arbeit ist auch in diesem Falle als Differenz der geleisteten Oberflächenarbeit abzüglich der gewonnenen Volumenarbeit zu bilden. Sie beträgt für einen linsenförmigen flüssigen (oder gasförmigen) Keim an der Grenze zweier Flüssigkeiten

$$W = \frac{1}{3}(\sigma_{ac} \cdot F_{ac} + \sigma_{bc} \cdot F_{bc} - \sigma_{ab} \cdot F_{ab}).$$

Die Doppelindizes bezeichnen die Grenzen der betreffenden Phasen. Die Arbeit hat einen positiven Wert, solange $\sigma_{ac} + \sigma_{bc} > \sigma_{ab}$ ist, aber

im Falle $\sigma_{ac} + \sigma_{bc} = \sigma_{ab}$, d. h. in dem Falle, wo die Linse zu einer dünnen Lamelle ausgedehnt sich völlig zwischen die beiden ursprünglichen Phasen lagert, wird $W = 0$. Man sieht übrigens auch durch folgende Überlegung leicht ein, dass zur Bildung eines linsenförmigen Keims aus einer Phasengrenze eine geringere Arbeit erforderlich ist, als zur Bildung einer Kugel im Inneren der Phase. Geht eine solche Kugel bei Berührung mit der Grenzfläche freiwillig, also unter Abnahme der freien Energie, in die Linse über, so ist um diesen Energiebetrag die zur reversiblen Erzeugung nötige Arbeit kleiner. Die Stabilität eines Systems, welches aus zwei Phasen besteht, die bezüglich einer Komponente übersättigt sind[1]), ist 0, falls die Grenzfläche der beiden Phasen durch die zu bildende neue flüssige Phase völlig benetzbar ist. Eine solche Grenzfläche kann also einen bedeutenden Einfluss auf die Stabilität des Systems besitzen. In dem soeben erwähnten Falle spielt sie die gleiche Rolle, die die Anwesenheit der neuen Phase selbst spielen würde, d. h. es wird an ihr die sofortige Abscheidung des Stoffes, bezüglich dessen das System übersättigt ist, stattfinden.

An den Überlegungen wird nichts Wesentliches geändert, wenn die eine Phase ein fester Körper ist, nur ist dann eine Messung der σ-Werte nicht möglich. Einen gewissen Anhalt für relative Betrachtungen wird aber dann die Beachtung der Randwinkel geben. Bekanntlich besteht, falls die feste Grenzfläche eben ist, die Beziehung $\cos \alpha = \frac{\sigma_{ab} - \sigma_{ac}}{\sigma_{bc}}$. Auch dieses Auskunftsmittel versagt, falls an Stelle der flüssigen Phase eine Kristallkeimbildung ins Auge gefasst wird. Man kann dann vorläufig nur in Sonderfällen eine Rechnung, die auch nur für den absoluten 0-Punkt genau genommen gilt, ausführen, sonst muss man sich mit einer rohen Schätzung bezüglich der Grösse von W begnügen. Handelt es sich z. B. um die Bildung von Kristallkeimen (c) auf einer Fläche eines anderen Kristalls (b), der in seinem Aufbau grosse Ähnlichkeit mit dem zu bildenden besitzt, so wird man unter Umständen erwarten dürfen, dass $\sigma_{ab} \sim \sigma_{ac}$ und σ_{bc} klein wird. In solchen Fällen kann W sehr kleine Werte annehmen, die Kristallkeimbildung durch die Grenze also nahezu ebenso erleichtert werden, wie die Flüssigkeitsabscheidung an benetzbaren Oberflächen.

Wenn wir nun das tatsächliche Verhalten eines übersättigten Systems wissen wollen, so erhebt sich die Frage: In welcher Beziehung

[1]) Dabei ist es natürlich gleichgültig, in welcher absoluten Menge die betreffende Komponente in den Phasen vorhanden ist, es ändert sich nichts, wenn sie praktisch nur in der einen Phase enthalten ist.

steht die unser Stabilitätsmass bildende Keimarbeit zu der Häufigkeit, mit der die Keimbildung infolge der natürlichen Schwankungen freiwillig erfolgt[1]).

Bei dem folgenden Versuch zur Beantwortung dieser Frage denken wir uns vorläufig einen Mechanismus, der jeden entstandenen Keim am weiteren Wachsen hindert. Dann wird er sich nach einer mehr oder weniger langen Lebensdauer wieder auflösen. Betrachtet man das ganze System eine Zeitlang, so wird während eines bestimmten Bruchteils dieser Zeit ein Keim vorhanden sein. Bezeichnen wir diesen Bruchteil mit Z, so wird der Grössenordnung nach $Z = e^{-\frac{W}{kT}}$ [2]); denn erzeugen wir einen Keim durch die Arbeitsleistung W unter gleichzeitiger Abfuhr der gleichen Wärmemenge W, so hat die Entropie um $\frac{W}{T}$ abgenommen, während die Energie des Systems unverändert geblieben ist. Bei der angenommenen grossen Ausdehnung des Systems ist die Temperatur trotz der Kondensationswärme konstant geblieben.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in dem abgeschlossenen grossen System infolge der freiwilligen Schwankungen ein an weiterem Wachstum verhinderter Keim vorhanden ist, wird durch vorstehende Gleichung ausgedrückt. In einfachster Weise könnte man weiter annehmen, dass die Zahl der Keime, die pro Sekunde zum sichtbaren Gebilde anwächst, falls die Hinderung nicht vorhanden ist, proportional der berechneten stationären Keimzahl ist. Diese Behandlung wäre völlig analog der Zurückführung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Aktivierungswärme, welche dieselbe Rolle wie unser W spielt, nach Arrhenius[3]). Zulässig wäre diese Schlussweise, wenn sich zeigen liesse, dass die Zahl der dauernd vorhandenen Keime gross ist gegen die Zahl der pro Sekunde anwachsenden Teilchen.

Besser ginge man z. B. für den Fall der Tröpfchenbildung wohl so vor, dass man zunächst wieder bei Annahme der Hinderung die Zahl der sekundlich in einen Bereich $f(r) \longleftrightarrow f(r - \Delta r)$ gelangenden Keime ermittelt. Wenn man mit τ die mittlere Verweilzeit in diesem Bereich, mit ϑ die Wiederkehrzeit des genannten Ereignisses bezeichnet, dann ist $\frac{\tau}{\vartheta}$ [4]) die Wahrscheinlichkeit für die Existenz eines Keimes der an-

---

[1]) F. Haber, Ber. d. D. Chem. Ges. **55**, 1717 (1922).

[2]) A. Einstein, Ann. d. Physik **33**, 1275 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

[4]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Beitrag Smoluchowski. Verlag Teubner, 1914.

gegebenen Grösse, nämlich $A \cdot e^{-\frac{W_r}{kT}} \cdot \Delta f(r)$. In der nächsten Umgebung von r befindet sich das Tröpfchen im nahezu indifferenten Gleichgewicht. Die Wahrscheinlichkeit für Massenzuwachs und -Abnahme ist gleich gross; daher ist die Grösse des Tröpfchens lediglich Schwankungen unterworfen, die dem Gausschen Fehlergesetz folgen. Die Zeit τ, während der im Mittel das Grösseninterval $\Delta f(r)$ durchlaufen wird, lässt sich unter bestimmten physikalischen Bedingungen angeben. Dann wäre $\frac{1}{\vartheta}$, das ist die Zahl der sekundlich in das Grössengebiet hineingelangenden Keime, auch bekannt unter der Voraussetzung, dass die Hinderung vorhanden ist. Man kann nun annehmen, dass bei Wegnahme der Hinderung die Zahl der sekundlich entstehenden Tröpfchen proportional der so ermittelten Zahl ist. Allerdings wird diese Zahl eben durch den Umstand, dass das Auswachsen stattfindet, geändert, und es bleibt an dieser Stelle immer eine gewisse Unsicherheit. Der Weg entspricht einem auf dem Gebiet der Reaktionsgeschwindigkeit von G. A. Christiansen und H. A. Kramers[1]) vorgeschlagenen.

Es ist nicht die Absicht der vorliegenden Arbeit, die Theorie in der grössten erreichbaren Genauigkeit durchzuführen, was nur für ein bestimmtes Beispiel möglich wäre. Vielmehr soll im folgenden gezeigt werden, wie eine grosse Gruppe von Erscheinungen, deren Zusammenhang zur Zeit nicht deutlich ist, von dem gleichen Gesetz beherrscht wird. Es wird in den Beispielen sich immer darum handeln, wie bei einer gegebenen Übersättigung die Keimbildung durch gewisse Umstände erleichtert wird. Das sind solche Umstände, die die Arbeit W auf einen Bruchteil des sonstigen Wertes herabsetzen. Dann genügt es meist völlig, zu wissen, dass der Grössenordnung nach das Verhältnis der Keimbildungsgeschwindigkeiten durch $e^{\frac{W_2 - W_1}{kT}}$ gegeben wird. Beobachtbar ist die Keimbildung nur, wenn W sich der Grössenordnung von kT nähert.

Der Fall liegt hier ähnlich, wie bei der Reaktionssteigerung durch einen Katalysator[2]). Befindet sich z. B. in einem Knallgasgemenge ein Platinkatalysator, so findet die Reaktion beobachtbar nur hier statt und zwar — nach Polanyi[3]) — weil die Aktivierungswärme hier bedeutend herabgesetzt ist. Die homogene Reaktion tritt nicht in die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 465 (1924), Fussnote.

[2]) Nach W. Ostwald bilden die Auslösungsvorgänge in übersättigten Gebilden die 1. Klasse der Katalysen. Über Katalyse, Leipzig 1902.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 142 (1921).

Erscheinung und das exakte Verhältnis der homogenen und katalytischen Reaktionsgeschwindigkeiten ist ohne praktisches Interesse. Die folgenden Zahlen für Wasserdampf bei 300° abs. sollen einen Begriff davon geben, welche Werte der Exponent $\frac{W_r}{kt}$ annimmt.

$\frac{p_r}{p_\infty}$	1·001	1·015	1·11	2	5	10	100	1000
r	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$
$\frac{W_r}{kT}$	$8{\cdot}4 \cdot 10^{7}$	$8{\cdot}4 \cdot 10^{5}$	$8{\cdot}4 \cdot 10^{3}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{2}$	35	17	4·3	1·9

Der enorm starke Abfall der *e*-Potenz mit steigender Übersättigung ist die Ursache für die Beobachtung einer scheinbaren metastabilen Grenze. Befindet sich in 10% übersättigtem Wasserdampf an einer Stelle eine Gelegenheit zur Keimbildung, bei der die Arbeit W bedeutend herabgesetzt ist, etwa eine benetzbare Wand, so ist die Wahrscheinlichkeit, mit der der Vorgang hier eintritt, soviel grösser, dass er nur hier beobachtet wird.

Auf Versuchsreihen, in denen die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime eine massgebende Rolle spielt, kann die Theorie in der vorliegenden einfachen Form keine Anwendung finden. So sieht man insbesondere sofort, dass bei der blossen Berücksichtigung der Grösse W die Keimzahl in einer Schmelze mit zunehmender Unterkühlung ständig wachsen muss. Bekanntlich findet nach den Untersuchungen von Tammann diese Zunahme der Keimbildungsgeschwindigkeit nur bis zu einem Maximalwert statt, hinter dem wieder ein steiler Abfall auftritt. Die Tammannschen Keimbildungszahlen sind so erhalten, dass die eine bestimmte Zeit in weit unterkühltem Zustande erhaltenen Schmelzen zunächst auf eine etwas höhere Temperatur gebracht werden, um den bei tiefer Temperatur entstandenen Keimen Gelegenheit zur Entwicklung zu geben. Dabei ist aber zu beachten, dass ein bei der tiefen Temperatur stabiler Keim kleiner ist als ein solcher bei höherer Temperatur. Ist während der Anwärmungsperiode die Wachstumsgeschwindigkeit des Keims so gering, dass er nicht die zu der höheren Temperatur nötige Grösse erreicht, so schmilzt er wieder.

Eine eingehende Behandlung dieser Verhältnisse soll im Zusammenhang mit bereits im wesentlichen beendeten Versuchen über die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in Schmelzen von der wahren Grenztemperatur erfolgen.

2. Vergleich mit der Erfahrung.

Im folgenden wird ein Überblick über die Erfahrungstatsachen aus dem Gebiete der Keimbildung vom Standpunkte der vorstehenden Theorie gegeben. Es wird dabei in der Hauptsache auf allgemein bekannte Tatsachen zurückgegriffen und nur gelegentlich werden eigene Versuche[1]) erwähnt, die zur Ausfüllung von Lücken sich als notwendig erwiesen hatten.

a) Flüssige Keime.

Über die Tröpfchenbildung in Wasserdampf besteht eine reiche Literatur. Es scheint, dass bei keinem der mitgeteilten Experimente die Übersättigung so weit getrieben wurde, dass Keimbildung im homogenen Dampf zur Beobachtung kam. Es bedarf überhaupt besonderer experimenteller Kunstgriffe, um übersättigten Wasserdampf zu erhalten. Versucht man durch einfache Abkühlung des Aufbewahrungsgefässes gesättigten Wasserdampf zu übersättigen — etwa in der Weise, wie man übersättigte Salzlösungen herstellt —, so misslingt der Versuch. Das Wasser kondensiert sich prompt an den Wänden des Gefässes. Der Grund liegt darin, dass Wasser die üblichen Gefässmaterialien, z. B. Glas, Quarz benetzt. In diesem Falle wird nach den vorstehenden Ausführungen $W = 0$, die Abscheidung erfolgt sofort beim Überschreiten des Sättigungspunktes genau so, als wenn an Stelle der benetzbaren Wand eine Wasserfläche vorhanden wäre. Eine eventuelle Übersättigung im Innern wird also so schnell aufgehoben, wie die Moleküle an die Wand gelangen. Um übersättigten Dampf herzustellen, benutzt man daher zweckmässig Mischungen des Dampfes mit Fremdgasen, z. B. Luft, und erreicht die Abkühlung nicht durch Wärmeentziehung durch die Wand, sondern durch adiabatische Expansion. Derartig ist die Tröpfchenbildung oft untersucht worden. R. v. Helmholtz[2]) teilt mit, dass in wasserdampfhaltiger Luft, die durch Watte filtriert worden war, bei einem Verhältnis $\frac{p_r}{p^\infty} = 10$ keine Spur von Nebel zu bemerken war. Nebelbildung wurde dagegen schon bei vergleichsweise geringer Übersättigung erhalten, wenn Staub, Ionen oder gewisse Dämpfe vorhanden waren.

Der Einfluss von Staubteilchen wurde bisher nicht befriedigend erklärt. Der in der Luft enthaltene Staub besteht aus allen den Stoffen,

---

1) Genauere Angaben finden sich in A. Weber, Diss., Berlin 1924.

2) Wied. Ann. **27**, 508 (1886).

die sich auf der Erdoberfläche vorfinden, z. B. Quarz, Ton, Feldspat und weiteren mineralischen Stoffen, Zellulose, lebende und tote Eiweisskörperchen usw. Fast alle diese Stoffe sind durch Wasser benetzbar. Sie verhalten sich übersättigtem Wasserdampf gegenüber nach unserer Theorie wie gleichgrosse Wassergebilde. Man hat bisher bei der Erklärung der Staubwirkung dies immer stillschweigend angenommen. Die Berechtigung hierzu wird aber erst durch die Ausführungen im theoretischen Teil erwiesen. Von nicht benetzbarem Staub, der z. B. aus Fetteilchen besteht, hat man bei Wasserdampf keine derartige Keimbildungserleichterung zu erwarten.

Die kondensierende Wirkung der Ionen wurde schon von J. J. Thomson[1]) auf die Verminderung der Oberflächenspannung durch die elektrostatische Ladung zurückgeführt. Im Sinne unserer Ausführungen vermindert sich hierdurch die Grösse von W und die Häufigkeit der Entstehung wächst entsprechend. Auf diesen Fall soll hier nicht näher eingegangen werden, da eine eingehende Bearbeitung gesondert mitgeteilt werden wird.

Der Einfluss solcher Dämpfe auf übersättigten Wasserdampf, die mit dem flüssigen Wasser Lösungen von niedrigem Dampfdruck geben, ($p'_\infty < p_\infty$) wird bereits immer auf die Vergrösserung des Verhältnisses $\frac{p_r}{p'_\infty}$ zurückgeführt, also auf eine Steigerung der Übersättigung. Es handelt sich in erster Linie um Salmiak, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoff und einige andere. Die Oberflächenspannung wird durch diese Elektrolyte nur wenig verändert, dagegen wird gemäss der Formel (1) der Radius r des Keims kleiner, daher nimmt W ab.

Die Theorie verlangt, dass Dämpfe, die die Oberflächenspannung des Wassers stark erniedrigen, ohne den Dampfdruck merklich zu beeinflussen, ebenfalls die Keimbildung stark fördern. Dahin gehört offenbar die von F. Richards[2]) erwähnte, aber gänzlich unbefriedigend (durch Annahme eines chemischen Vorgangs) erklärte Wirkung von Ätherdampf auf den Dampfstrahl.

Wir liessen auf einen empfindlichen Dampfstrahl ausser Äther allerlei chemisch gegen Wasser indifferente, aber stark oberflächenspannungserniedrigende Stoffe, wie Chloroform, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff einwirken und konnten bei allen diesen Stoffen eine starke Nebelbildung nachweisen, ebenso stark wie etwa die der stärksten Ionisierungsquellen, z. B. Spitzenentladung, glühender Platin-

[1]) Literatur siehe K. Przibram, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **8**, 285 (1911).
[2]) Wied. Ann. **40**, 166 (1890).

draht. Wird die Oberflächenspannung im Verhältnis $\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{1}{\alpha}$ erniedrigt, so wird unter Berücksichtigung von (1) bei sonst gleichen Verhältnissen $W_1 = \frac{W}{\alpha^3}$. Die Keimbildungsarbeit wird also durch stark oberflächenspannungserniedrigende Dämpfe erheblich verkleinert und dadurch die Keimzahl bedeutend erhöht.

Andere Dämpfe, die weder die Oberflächenspannung noch den Dampfdruck vermindern, z. B. NH_3, sind ohne Einfluss.

Schliesslich bleibt der Vollständigkeit halber zu erinnern, dass alle Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes, wo $\sigma = 0$ wird, keiner Übersättigung fähig sind.

Flüssiges Quecksilber benetzt Glaswände nicht. Es ist deshalb möglich, Quecksilberdampf in Glasgefässen eine Zeitlang im übersättigten Zustand zu halten, ohne dass Abscheidung eintritt. Schon Gibbs schlägt folgenden Versuch vor:

„Experimentieren wir mit einer Flüssigkeit, welche die Wände des einschliessenden Gefässes nicht benetzt, so können wir die Notwendigkeit vermeiden, das Gefäss heisser zu erhalten als den Dampf, um Kondensation auszuschliessen. Wird eine Glaskugel mit einer genügend langen Röhre senkrecht in eine Quecksilberwanne gestellt, wobei die Röhre Quecksilber und den Dampf desselben, die Kugel nur Dampf enthalten soll, so bietet die Höhe des Quecksilbers in der Röhre ein bequemes und genaues Mittel zur Messung des Dampfdruckes. Wird die Röhre am Gipfel der Flüssigkeitssäule über die Temperatur der Kugel erhitzt, so würde in letzterer Verdichtung eintreten, wenn die Flüssigkeit die Gefässwände benetzt. Da dies aber nicht der Fall ist, so ist wahrscheinlich, dass, wenn der Versuch mit angemessener Vorsicht ausgeführt wird, innerhalb gewisser Temperaturgrenzen keine Verdichtung eintreten wird. Sollte Verflüssigung eintreten, so würde sie leicht zu bemerken sein, namentlich wenn die Kugel abwärts gebogen ist, so dass das verdichtete Quecksilber nicht in die Röhre zurückläuft. Solange keine Verflüssigung eintritt, ist es leicht, der Kugel und der Quecksilbersäule in der Röhre beliebige (verschiedene) Temperaturen zu erteilen. Die Temperatur in der letzteren wird den Dampfdruck in der Kugel bestimmen. Auf diese Weise scheint es möglich zu sein, in der Kugel Quecksilberdampf von grösserem Druck als dem Druck des für diese Temperatur gesättigten Dampfes zu erhalten.“

Wir haben einige Versuche mit übersättigtem Quecksilberdampf ausgeführt. Glasröhren von der Form der Fig. 1 wurden mit kochen-

der Chromschwefelsäure gereinigt, mit Wasser, zuletzt Leitfähigkeitswasser gespült und in einem Heissluftbad auf etwa 350° C erhitzt und währenddessen 6 bis 8 Stunden mit einer Quecksilberdampfpumpe evakuiert. Dann wurde etwas Quecksilber in ihren einen Schenkel hineindestilliert und das Rohr an der in der Fig. 1 bezeichneten Stelle abgeschmolzen. Das Vakuum der Röhre wurde nachträglich noch einmal durch Wechselstromentladung mit Aussenelektroden geprüft. Zur Beseitigung von Keimen wurde der Schenkel, in dem nachher der Beschlag erscheinen sollte, im Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang auf 100° C erhitzt. Während der Ausführung der Versuche wurde dieser Schenkel in einer Thermosflasche mit schmelzendem Eise stets auf 0° C gehalten. Die Temperatur der im zweiten Schenkel befindlichen Masse des flüssigen *Hg* war bei den einzelnen Versuchen beliebig variabel.

Fig. 1.

Hatte der wärmere Schenkel eine Temperatur von 2° C, so hätte unter Berücksichtigung des Strömungswiderstandes des Rohres in den kälteren Schenkel in 5 Min. $2 \cdot 10^{-4}$ g *Hg* überdestilliert sein müssen, falls die Abscheidung ohne Hindernis erfolgt wäre. Tatsächlich war in dieser Zeit noch keine sichtbare Quecksilbermenge vorhanden, sondern die obige Gewichtsmenge wurde erst nach 6 Stunden abgeschieden. Nach mehrstündiger Versuchsdauer zeigte die Glaswand einen Beschlag von *Hg*-Tröpfchen, der ziemlich gleichmässig über die ganze Oberfläche des gekühlten Schenkels verteilt war zum Beweis, dass die Bildung nicht im Inneren, sondern an der Wand selbst erfolgt war. Versuchsreihen, die die Abhängigkeit der Tröpfchenzahl von der Übersättigung ergeben sollten, führten zu dem seltsamen Resultat, dass die Zahl fast linear mit dem Druck anstieg. Dies Ergebnis ist schwer zu verstehen. Wir sehen uns gezwungen, anzunehmen, dass die Glaswand durch Quecksilber benetzbare kleine Stellen von wechselnder Grösse in geringer Zahl enthält, die genau wie die benetzbaren Staubteilchen im Falle des Wasserdampfes wie gleichgrosse Quecksilberkeime wirken. Die Keimbildung an der eigentlichen reinen Glasoberfläche kommt bei den Versuchen wohl nicht, wie ursprünglich erwartet, zur Beobachtung.

Deshalb führten auch Versuche mit verschiedenen Glassorten (Thüringer, Jenaer Geräte und Duraxglas) nicht zu befriedigenden Resultaten. Auf Duraxglas sitzen die Tröpfchen mit einem anderen Randwinkel (135°) auf, als bei den beiden anderen Glassorten, etwa 113°. Tatsächlich war unter gleichen Umständen die Keimzahl auf ersterem geringer, aber nicht in dem Masse, wie es hätte erwartet werden müssen. Zum weiteren Vergleich wurden noch Versuchsröhren hergestellt, die in dem einen Schenkel andere Körper enthielten, und zwar Bleiglas, Beryll, Orthoklas, Bleiglanz, Glimmer, Platin und Gold. Alle zeigten grössere Tröpfchenzahlen als das Glas. Bei Platin und Bleiglanz, auf denen *Hg* noch nicht völlig zerläuft, genügte eine Temperaturdifferenz von 0·7°, um in kurzer Zeit einen dichten Beschlag zu erzeugen. Gold beschlug sich schon ohne Temperaturdifferenz. Dies Metall verhält

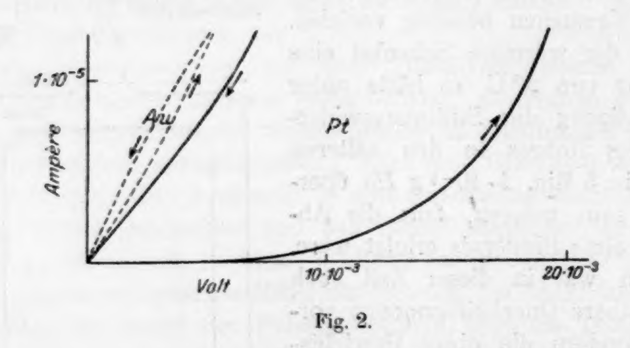


Fig. 2.

sich gegen Quecksilberdampf wie ein benetzbares und lösliches Salz gegen Wasserdampf. Schon vor der Sättigung scheidet sich der Dampf unter Lösungsbildung ab. Die Stelle der Glaswand, über die beim Einbringen der Metalle und des Bleiglanzes diese Materialien gerutscht waren, zeigten stets Abscheidung zahlreicher Tröpfchen zum Beweis, dass feine Partikel abgescheuert waren.

Die unterschiedliche Wirkung von Gold bzw. Platin muss natürlich auch bei der Abscheidung von Quecksilber aus irgendeiner anderen Phase an Stelle des Dampfes in die Erscheinung treten, z. B. bei der Elektrolyse.

Als Elektrolyt diente eine $^1/_{20}$ norm. $HgNO_3$-Lösung. Die grosse Anode bestand aus (flüssigem) *Hg*, die Kathode in einem Falle aus einem *Au*-, im anderen aus einem gleich grossen *Pt*-Draht. Fig. 2 gibt die Abhängigkeit der Stromstärke, d. i. der sekundlich abgeschiedenen Quecksilbermenge vom Potential an.

Die Elektroden waren in beiden Fällen längere Zeit kurz geschlossen, wobei sich die *Au*-Kathode bereits amalgamierte.

Fig. 2 lässt nun erkennen, dass am *Pt* erst bei einer Spannung von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ Volt eine merkliche *Hg*-Abscheidung einsetzte, während sich das Quecksilber am Golde sofort abschied. Die Breite der Schleifen, auf deren Grenzen die Punkte einer hin- und rückläufigen Messreihe liegen, gibt ein ungefähres Mass für die Grösse des metastabilen Gebietes bei der Platinelektrode, während bei Gold kein derartiges Gebiet existiert, der geringe Unterschied der hin- und rückläufigen Kurven rührt wohl von Konzentrationsunterschieden her.

Eine gewisse praktische Bedeutung hat die Keimbildungserleichterung durch mehr oder weniger benetzbare Flächen bei der Erzeugung der Moserschen Hauchbilder und vor allem bei der Daguerreotypie erlangt, die den Ausgangspunkt der photographischen Technik bildet.

b) Kristallkeime.

Über homogene Kristallkeimbildung aus der Gasphase ist nichts Näheres bekannt; sie dürfte bei hoher Übersättigung, wie sie beim Zusammentritt von HCl und NH_3 bei Atmosphärendruck für den entstehenden Salmiak vorhanden ist, nicht ausgeschlossen sein. Allerdings gibt R. v. Helmholtz an, dass er in staubfreier Luft auch hier keine Nebelbildung erhalten habe. Dagegen ist die Entstehung der Kohlenstoffpartikel in einer leuchtenden Flamme sicher eine homogene Keimbildung. Auch in Lösungen ist eine solche nicht so häufig als man gemeinhin annimmt. Nur bei sehr hohen Übersättigungen, wie man sie bei der Herstellung von praktisch unlöslichen Verbindungen durch chemische Umsetzungen erhält, tritt sie sicher ein. So kann man schwerlich daran zweifeln, dass bei der Fällung von Eisenhydroxyd, Tonerde usw. die Keimbildung homogen erfolgt.

Dagegen ist die homogene Keimbildung in weniger stark übersättigten Lösungen zweifelhaft. Bei einer Untersuchung über die Entstehung der Liesegangschen Ringe [1]) gelangte man zu der Überzeugung, dass die Keimbildung stets an bereits vorhandenen Partikeln auftrat. Technische Erfahrungen scheinen auch diese Auffassung zu bestätigen, es braucht nur an die Kristallisation von Kandiszucker an Baumwollfäden erinnert zu werden, sowie an die Verwendung von Bleiplatten zur Abscheidung verschiedener kristallisierter Salze aus ihren Lösungen.

---

[1]) Notboom, Kolloidzeitschr. **32**, 247 (1923).

Es schien uns wünschenswert, den Einfluss fester Materialien auf die Keimbildung durch eigens angestellte Versuche nachzuweisen.

Um möglichst von Fremdpartikeln freie Lösungen zu erhalten, stellte es sich als das Zweckmässigste heraus, die verdünnte Lösung durch ein Ultramembranfilter (nach Zsigmondy-Bachmann) mit der Wasserstrahlpumpe abzusaugen und nachher in Kolben von Jenaer Glas auf die gewünschte Konzentration einzudampfen. Es wurde auch versucht, nach der Fällungs- und Dekantiermethode zu arbeiten, aber die erste gab die besten Resultate.

Nach dem Eindampfen der Lösung — die Jenaer Kolben wurden vorher stundenlang mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgekocht und danach gedünstet — kam sie in den Sättigungskolben, dessen Gummistopfen (siehe Fig. 3) drei Bohrungen aufweist. Durch die erste führt das U-förmig gebogene Abblasrohr, durch die zweite das Einblasrohr und schliesslich durch die dritte geht die Führung des Glasrührers. Den unteren Teil vom Innenschenkel des Abblasrohres schliesst eine aufgekittete, feinporige Porzellanfilterplatte ab, auf die nach innen zu noch eine Schicht festgestopfter Glaswolle folgt.

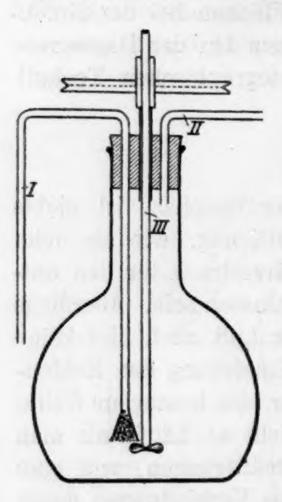


Fig. 3.

Die Technik des Sättigens bestand darin, dass der Punkt der Sättigung vom Gebiete der Übersättigung her erreicht wurde. Das hatte den Vorteil, dass die durch das Überfüllen bei den bereits vorgenommenen Manipulationen aus der Luft vielleicht hineingelangten störend wirkenden Staubteilchen durch adsorptive Kristallisation gefällt wurden; hierdurch wurde eine nochmalige Reinigung der Lösung erzielt. Der Sättigungskolben kam in einen etwa 150 Liter fassenden Thermostaten, dessen Temperatur durch einen Thermoregulator mit Toluolfüllung auf $\pm 0{\cdot}2^\circ$ C unter steter Rührung konstant gehalten wurde. Der Rührer im Sättigungskolben bekam eine so hohe Umdrehungsgeschwindigkeit, dass er dauernd den festen Bodenkörper durch die Lösung wirbelte.

Die zu den Versuchen verwendeten Erlenmeyer-Kolben wurden wie die Sättigungskolben behandelt. In sie wurde die gesättigte Lösung durch das Abblasrohr aus dem Sättigungsgefäss hinübergeblasen und zwar in jeden etwa 50 bis 60 cm³. Als Verschluss der Kolbenöffnungen diente ein Wattebausch.

Ehe die so präparierten Lösungen in den Thermostaten kamen, wurden die frisch gespaltenen Kristallbruchstücke unlöslicher Mineralien in sie hineingetan, und dann noch einmal auf eine um 30° höhere Temperatur, als der Sättigung entsprach, erhitzt. Durch Abkühlen im Thermostaten kam die erwünschte Übersättigung zustande.

Die Versuche wurden mit Lösungen der Alkalihalogenide $NaCl$, KCl und KBr angestellt. Die Ergebnisse der KBr-Lösungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. KBr-Lösung.

Kristall	Kristall-system	Spaltfläche	C°	Über-sättigung $\ln \frac{c'}{c_\infty}$
Schwerspat . . .	rhombisch	Basisfläche (001)	28 — 24·2 = 3·8	0·0473
Orthoklas	monoklin	„ (001)	28 — 23·9 = 4·1	0·0509
Muskowit	„	„ (001)	28 — 23·6 = 4·4	0·0544
Marienglas . . .	„	2. Pin. (010)	28 — 23·3 = 4·7	0·0579
Kalkspat	trigonal	Rhomboederfläche (100)	28 — 21·2 = 6·8	0·0856
Albit	triklin	Basisfläche (001)	28 — 21 = 7·0	0·0877
Quarz	trigonal	unvollkommen nach der Pyramidenfläche $(10\bar{1}1)$	28 — 20·8 = 7·2	0·0906
Bleiglanz	kubisch	Würfelfläche (001)	28 — 20·4 = 7·6	0·0972
Kaliumbromid .	kubisch			
		Vergleichslösung:	28 — 8 = 20	0·2754

Einen grossen Nachteil hat das Arbeiten mit den Alkalihalogeniden. Sie sind zu leicht äusseren Einflüssen unterworfen; ihre übersättigten Lösungen ändern zu schnell an der Luft ihren metastabilen Zustand, was darauf schliessen lässt, dass im herumfliegenden Staube Stoffe enthalten sind, die eine spezifisch keimbildende Wirkung für diese Salze haben.

Für die folgenden Versuche fanden deshalb $NaNO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ Verwendung. Die Tabellen 2 und 3 geben die Ergebnisse.

Die beiden letzten Tabellen zeigen deutlich den Einfluss der Mineralien auf die Keimbildung. Die Strukturverwandtschaft des Chilesalpeters mit dem Kalkspat bewirkt, dass die Grenzflächenenergie Kalkspat—Salpeter klein ist, während die entsprechende Grenzflächenenergie gegen die Lösung nicht sehr verschieden sein wird, daher ist auch W nur klein.

Tabelle 2. $NaNO_3$-Lösung.

Kristall	Kristall-system	Spaltfläche	C°	Über-sättigung $\ln \frac{c'}{c_\infty}$
Kalkspat	trigonal	Rhomboederfläche (100)	80 — 72·2 = 7·8	0·1030
Muskowit	monoklin	Basisfläche (001)	80 — 68·8 = 11·2	0·1520
Albit	triklin	„ (001)	80 — 68·3 = 11·7	0·1575
Schwerspat . . .	rhombisch	„ (001)	80 — 67·5 = 12·5	0·1722
Orthoklas	monoklin	„ (001)	80 — 65·9 = 14·1	0·1954
Marienglas . . .	„	2. Pin. (010)	80 — 62·3 = 17·7	0·2505
Natriumnitrat .	trigonal			
Vergleichslösung: Keine Kristallisation bei			80 — 20 = 60	1·3654

Tabelle 3. $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Kristall	Kristall-system	Spaltfläche	C°	Über-sättigung $\ln \frac{c'}{c_\infty}$ [1]
Marienglas . . .	monoklin	2. Pin. (010)	81 — 51 = 30	0·4652
Muskowit	„	Basisfläche (001)	81 — 48·7 = 32·3	0·5122
Orthoklas	„	„ (001)	81 — 47 = 34	0·5614
Schwerspat . . .	rhombisch	„ (001)	81 — 46·2 = 34·8	0·5642
Kalkspat	trigonal	Rhomboederfläche (100)	81 — 44·7 = 36·3	0·5913
Albit	triklin	Basisfläche (001)	81 — 43 = 38	0·6356
Kaliumbichromat	„			
		Vergleichslösung:	81 — 34·7 = 46·3	0·8543

Denselben Effekt gibt Flussspat in einer übersättigten KCl-Lösung. Jedenfalls kann nach den angestellten Versuchen kein Zweifel mehr an dem spezifischen Einfluss sein, den kristalline Grenzflächen auf die Keimbildung ausüben.

Beachtlich ist die verschiedenartige Wirkung der verschiedenen Flächen eines Kristalles. Bereits in der ersten Versuchsreihe wurde die Beobachtung gemacht, dass die ersten Kriställchen vornehmlich an den Rändern der Spaltungsflächen auftreten. Am deutlichsten konnte diese Erscheinung an Spaltungsstückchen von Schwerspat, Glimmer und Marienglas, aber auch noch gut an Flussspat und Kryolith festgestellt werden. Bei den Versuchen, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefasst sind, war besonders die stark keimbildende Wirkung an den Seitenflächen der Schwerspat-, Gips- und Glimmerspaltstücke auffallend.

[1] Mittel von je fünf Einzelwerten.

Die Erklärung liegt wohl darin, dass die Grenzflächenenergie an diesen Stellen besonders gross ist. Dadurch wird der Subtrahend in dem Ausdruck für W gross.

Hierher gehört folgendes bekannte Experiment: Wenn man — auch nur leise — mit einer Nadel über ein Glimmerblättchen fährt, so dass ein Riss mit dem blossen Auge kaum zu erkennen ist, so kann man ihn sehr schön dadurch sichtbar machen, dass man das Glimmerblatt sofort in eine übersättigte Lösung legt; die fast nur längs der Strichlinie sich ansetzenden Kristalle des gelösten Salzes zeigen sehr deutlich die Verletzung an. In ähnlicher Weise ist zweifellos das Kristallabscheidung begünstigende Reiben der Gefässwand durch einen Glasstab zu erklären.

Beispiele dafür, dass die verschiedenen Flächen der Kristalle die Keimbildung in verschiedenem Masse beeinflussen, sind aus der Mineralogie her bekannt. So beschränken sich die Chloritüberzüge einiger alpiner Adulare, Albite, Bergkristalle auf ganz bestimmte Flächen.

Endlich ist noch die Tatsache bemerkenswert, dass Quarz in derben Stücken (Quarzit) weit eher die Kristallisation herbeiführte, als ein homogener, gebrochener Quarzkristall. Wenn man aber bedenkt, dass in der Bruchfläche des derben Stückes sehr viele unregelmässig gesplitterte Kriställchen nebeneinander liegen, so erscheint das jetzt nach den gegebenen Ausführungen durchaus verständlich.

c) Über gerichtete Kristallkeimbildung.

An der Grenze zweier Kristalle muss die freie Grenzflächenenergie nicht allein durch die Natur der Stoffe, sondern auch durch die gegenseitige Orientierung bedingt sein. Das Mass der Verdrehung der beiden Gitter gegeneinander bestimmt mit die Grösse der spezifischen Grenzflächenenergie an der Aufwachsfläche; bevorzugte Richtungen werden durch Minima der spezifischen Grenzflächenenergie ausgezeichnet sein. Unsere Theorie lässt daher erwarten, dass sich diese Richtungen minimaler spezifischer Grenzflächenenergie beim Aufwachsen vieler Kristalle desselben Stoffes auf die kristallinen Unterlagen durch ihre Häufigkeit herausheben werden. Bei der Auswahl der Stoffe ist jedoch noch folgendes zu beachten:

Von zwei Gittern, die in ihren Strukturelementen sehr stark voneinander abweichen, wird die an und für sich schon grosse Zerrung der beiden zusammengewachsenen Kristallgitter an der Grenzfläche den Einfluss der Orientierung zurücktreten lassen. Die Minima werden daher in diesem Fall sehr flach ausfallen. Für die Grösse der Keim-

bildungsarbeit ist es dann gleichgültig, in welche Lage er zu seiner Aufwachsfläche kommt.

Wenn sich hingegen die beiden Gitter feinbaulich sehr nahe stehen, dann werden stark ausgeprägte Minima der Arbeit W vorhanden sein und die regelmässige oder symmetrische Verwachsung bevorzugt eintreten.

Nach dem Vorgang von Rinne wurden Versuche so vorgenommen, dass ein Tropfen der bei Zimmertemperatur gesättigten Salzlösung auf die kristallische Aufwachsfläche gebracht, und dann ein Deckglas darüber gelegt wurde. Die Verdunstung des Wassers an den Rändern des Deckgläschens führte die zur Kristallbildung nötige Übersättigung herbei.

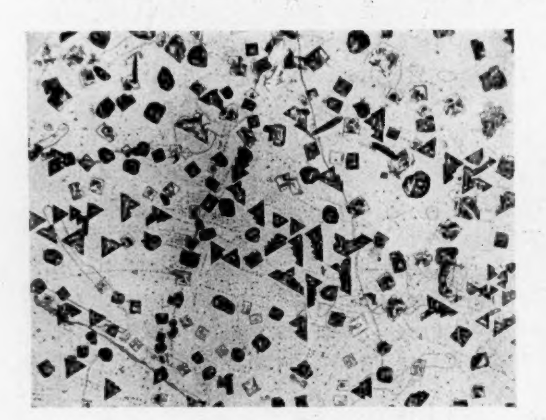


Fig. 4.

Bei der Abscheidung von KCl-Kriställchen auf einem Steinsalzwürfel sind weitaus die meisten parallel den Würfelkanten geordnet, jedoch sind auch einige wenige, der geringeren Wahrscheinlichkeit des Vorgangs entsprechend, gegen die Unterlage verdreht. Die Kriställchen haften übrigens nur sehr lose an der Steinsalzfläche. Dies ist leicht zu verstehen; denn nur bei hinreichender Kleinheit der gemeinsamen Grenzfläche wird die Verschiedenheit des Gitterabstandes keine Zerrung bedingen; das Breitenwachstum des Keims in Verwachsung mit der Unterlage wird aber schon nach Anlagerung weniger Moleküle durch die Zunahme der spezifischen Grenzflächenenergie gehemmt werden. Wenn sich in dieser Weise auf kleinster Basis der Keim erst gebildet hat, wächst er weiter, als ob die Steinsalzunterlage gar nicht vorhanden wäre, und seine Verwachsung mit ihr findet vielleicht nachträglich noch an einigen wenigen Stellen statt.

In derselben Weise verwächst KBr mit Steinsalz; die Zahl der Verdrehungen hat aber schon merklich zugenommen. $NaNO_3$, das trigonal in Rhomboedern kristallisiert, verwächst parallel mit einem Kalkspatrhomboeder.

Auf einer Glimmerunterlage erhält man gerichtete Tetraeder von

KJ, was Frankenheim[1]) schon bekannt war. Nach Groth[2]) kristallisiert es aus wässerigen Lösungen vorwiegend in Würfeln oder (seltener) in Oktaedern aus. Dagegen werden nach Fig. 4 an der Grenzfläche die Tetraederkeime in einer Richtung mit einem ebenso kleinen oder sogar kleineren Arbeitsaufwand gebildet, als die würfelförmigen in jeder beliebigen Orientierung.

Auf Marienglas zeigen die Kristalle der Salze $CuSO_4 . 5\,H_2O$, $Fe(NH_4)_2 . (SO_4)_2 . 24\,H_2O$, $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$ gerichtete Anordnung.

Klockmann[3]) erwähnt, dass sehr oft den Vertikalflächen der Kalifeldspate Albitkristalle aufsitzen, so dass die zusammengewachsenen Flächen beider Mineralien die gleichen Indizes und gemeinsame Vertikalachse haben.

Wenn Kristallkeime und keimauslösende Kristalle einander in ihrer Struktur sehr nahe kommen, so haben wir es mit einer isomorphen Verwachsung zu tun. Weil W hier bereits bei geringer Übersättigung recht klein ist, werden sich die isomorphen Salze in einer übersättigten Lösung ihres Partners dadurch auszeichnen, dass sie sehr nahe am Sättigungspunkte schon die Abscheidung der kristallinen Phase veranlassen.

Ist die Strukturverwandtschaft sehr gross (z. B. für Kalium- und Natrium-Alaun), so wird die Bildungswahrscheinlichkeit der neuen Phase sehr gross sein; in der Tat wächst ein Kristall des einen in der Lösung des anderen unmittelbar oberhalb des Sättigungspunktes weiter.

Keimbildung am eigenen Material.

Bringt man in eine gasförmige oder flüssige Phase einen Kristall des Stoffes, bezüglich dessen die betreffende Phase übersättigt ist, so scheidet sich der Stoff daran aus. Aber keineswegs wächst der Kristall immer als Einzelkristall weiter, sondern im allgemeinen entsteht ein ungeordnetes Kristallaggregat. Der allgemeine Zug der Erscheinung ist der: Ist die Übersättigung gering, so entsteht ein Einkristall, ist sie grösser, so erscheint ein Gebilde, welches aus einer geringen Zahl grösserer Einzelindividuen besteht, bei weiterer Steigerung der Übersättigung nimmt die Zahl der Kristallindividuen ständig zu, ihre Grösse ab. Diese Tatsachen sind bekannt, man beschreibt sie nach Tammann durch Einführung der Begriffe von Kristallwachstumsgeschwin-

[1]) Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik 1888.

[2]) Vgl. Groth, Elemente der physik. u. chem. Kristallographie (1920).

[3]) Lehrbuch der Mineralogie, S. 137 (1922).

digkeit und Keimbildungsgeschwindigkeit. Eine Erklärung besteht bisher nicht, sie soll im folgenden in konsequenter Anwendung unserer Theorie gegeben werden.

Die Abscheidung der kristallinen Phase unterscheidet sich, worauf bereits Gibbs[1] hingewiesen hat, grundsätzlich von der Abscheidung einer flüssigen Phase. Während eine flüssige Phase jedes einfallende Molekül aufzunehmen imstande ist, also gewissermassen stetig wachsen kann, ist ein Kristallwachstum unmöglich, wenn nicht neue Gitterebenen gebildet werden können. Die erste Anlage einer neuen Gitterebene bildet eine Schwierigkeit, die ganz analog einer Keimbildung ist. Klassisch thermodynamisch — und das ist in anderer Ausdrucksweise der an der zitierten Stelle ausgesprochene Standpunkt von Gibbs — ist ein Weiterwachsen eines Kristalls dicht hinter dem Sättigungszustand überhaupt nicht möglich, sondern es ist ein bestimmter Übersättigungszustand notwendig, um die Anlage einer neuen Gitterebene überhaupt zu ermöglichen. Gibbs muss annehmen, dass für kristallographisch verschiedene Flächen verschiedene Mindestübersättigungsgrade erforderlich sind. Danach sollte es also möglich sein, dicht am Sättigungspunkt nur Flächen einer Art wachsen zu lassen. Hier unterscheidet sich unsere Auffassung von der Gibbsschen insofern, als wir schliessen, dass nur Unterschiede bezüglich der Häufigkeit der Keimbildung vorhanden sind. Die Grösse der Arbeit W, die zur Anlage einer neuen Netzebene erforderlich ist, ist schon dicht über der Sättigung eine kleine Grösse, die lediglich durch die freie Energie der Kante, die den Umfang der Netzebene bildet, hervorgerufen wird. Bei höherer Übersättigung, sobald W nicht mehr gross gegen kT ist, ist die e-Potenz nicht allein massgebend für die Häufigkeit der Keimbildung. Dicht bei der Sättigung, wo das Wachstum eines Einkristalls am besten zu verfolgen ist, dürfte in Abänderung der älteren Ausführungen des einen von uns[2] der Versuch lohnen, die Wachstumsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Richtungen lediglich auf die Verschiedenheit der Arbeiten zur Anlage neuer Netzebenen zurückzuführen.

Ausser der Möglichkeit der Entstehung eines kristallographisch richtig orientierten Keimes ist stets die Möglichkeit der Bildung eines unorientierten Keimes genau wie auf einer fremden Unterlage gegeben, nur wird wegen der viel grösseren Arbeit, die hierzu erforderlich ist — denn es tritt ja dabei eine neue Grenzflächenenergie auf — die Bildung seltener sein. Sie wird erst häufiger werden bei höherer Übersättigung, wenn

[1] Loc. cit., S. 380—381, Fussnote.
[2] Volmer, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 267 (1923).

nämlich die Arbeit W auch für diese Art von Keimbildung kleine Werte annimmt. Dann werden für die relative Häufigkeit der beiden Vorgänge die Faktoren vor der e-Potenz massgebend sein und es ist klar, dass diese die Wahrscheinlichkeit zugunsten der Bildung unorientierter Keime verschieben, da die Realisierungsmöglichkeiten in diesem Fall viel zahlreicher sind. Mit steigender Übersättigung wird also kontinuierlich die Bildung unorientierter Keime bevorzugt werden. Ermittelt man bei einem derartigen Kristallaggregat die mittlere Grösse der Einzelindividuen, so gibt die Zahl ihrer Molekelschichten direkt das Verhältnis der Zahl orientierter Keime zu unorientierten an.

Zwischen der Bildung kristallographisch völlig orientierter Keime und der ungeordneter Keime kann, wenn noch bestimmte Richtungen mit Minimis der Grenzflächenenergie vorhanden sind, denen dann notwendig Minima von W zugeordnet sind, eine regelmässige Verwachsung der Kristallindividuen bevorzugt vorkommen, so wie wir sie in der Zwillingsbildung vor uns sehen.

Beim elektrolytischen Kristallwachstum zeigt die metallische Niederschlagsschicht auf einer mit Schellack überzogenen Kathode häufig die Struktur des Mutterbleches. Dies rührt nicht etwa davon her, dass die richtende Kraft der Mutterelektrodenkristalle über die Schutzschicht hinausreicht, sondern die Deutung ist die, dass in den Spalten und Rissen dieser Schutzschicht zum Mutterbleche Kriställchen aufwachsen können, die dann nachträglich über der Schicht durch Keimorientierung zu der erwähnten Struktur zusammenwachsen.

Oft findet eine Verwachsung auch mit anderen als mit kristallographisch gleichwertigen Flächen bevorzugt statt; z. B. hat bei den Alkalihalogeniden die Rhombendodekaederfläche die Tendenz, mit der Würfelfläche des neugebildeten Kristalls zu verwachsen.

In den meisten Fällen hat selbst bei sehr hoher Übersättigung die geordnete Keimbildung noch die grössere Wahrscheinlichkeit, als die völlig ungeordnete. Nur selten können Übersättigungsgrade erreicht werden, bei denen die Arbeit W für jede Art der Keimbildung von der Grössenordnung von kT und kleiner ist. Dann aber wird die Grösse des Einzelkristalls von molekularen Dimensionen, bei denen der Mangel einer regelmässigen Gitterausbildung, im Verschwinden des Debye-Scherrer-Diagramms sich zeigt. Solche Ausscheidungen hat Haber[1]) erhalten bei der schnellen Herstellung äusserst schwer löslicher Niederschläge, durch verhältnismässig konzentrierte Reagentien.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **6**, 1721 (1922).

Die Entstehung amorpher Niederschläge unter solchen Bedingungen ergibt sich hier als Folgerung aus den eingangs mitgeteilten allgemeinen Überlegungen. In unserer Theorie ist nicht die Häufungsgeschwindigkeit, sondern der Übersättigungsgrad das Massgebende, es tritt nicht $c - c_\infty$, sondern $\frac{c}{c_\infty}$ auf, eine Grösse, die proportional der Unlöslichkeit zunimmt. Diese wird als in der Hauptsache allein massgebend eingeführt.

Die vorstehenden Überlegungen gelten für Kristallbildung aus Dämpfen, Lösungen, Schmelzen und kristallinen Phasen in gleicher Weise. Der zuletzt genannte Vorgang ist wegen seiner praktischen Bedeutung erwähnenswert. Die Herstellung der Metalleinkristalle erfolgt nach vorbereitenden Prozessen dadurch, dass durch geeignete mechanische Beeinflussung die Kristallite des Metallstücks in einen Zwangszustand versetzt werden, dem ein gesteigertes thermodynamisches Potential entspricht.

Wesentlich ist, dass dieser Zwang äusserst geringfügig ist, gerade hinreichend, um die Umwandlungstendenz merklich zu machen. Nur dieser Zustand geringfügiger Übersättigung ist im Sinne obiger Ausführungen fähig, einen Einkristall entstehen zu lassen. Bei höherem Zwang tritt neben der streng geordneten Keimbildung ungeordnete hinzu, die zur Entstehung eines Mehrkristallgebildes führt.

Versuche über die Bildung von Metallniederschlägen aus übersättigten Dämpfen[1]) zeigen, dass auf der Oberfläche wachsender Kristalle eine übersättigte Adsorptionsschicht existiert. Wird ein fester Quecksilberbelag bei etwa $-60°$ einem Quecksilberdampfstrom ausgesetzt, dessen Dichte gross gegen die Dichte des bei $-60°$ gesättigten Dampfes ist, so findet man, dass nicht alle Atome kondensiert werden, sondern dass etwa 5% in den Gasraum zurückkehren. Während man früher von Reflexion sprach, ist durch neuere Untersuchungen[2]) sichergestellt, dass alle auf feste Körper auffallenden Moleküle zunächst adsorbiert werden. Bei gut wärmeleitenden Substanzen wird die freiwerdende Wärme genügend schnell abgeleitet, so dass die Temperatur der Adsorptionsschicht gleich der des Kristalls gesetzt werden darf. Wäre die Adsorptionsschicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kristall, so könnten aus ihr nicht mehr Molekeln austreten, als der maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit bei der betreffenden Tem-

[1]) Volmer und Estermann, Zeitschr. f. Physik **7**, 1 (1921).

[2]) Estermann, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 441 (1925), daselbst weitere Literaturzitate.

peratur entsprechen würde. Dass aber tatsächlich die aus der Schicht wieder verdampfende Zahl grösser ist, beweist, dass die Adsorptionsschicht im übersättigten Zustand sich befindet. (Die höhere „Molekülreflexion" bei schlechten Wärmeleitern ist daneben auf die gesteigerte Temperatur der Grenzschicht zurückzuführen)[1]. Die Struktur der Niederschläge der verschiedenen Metalle lässt wieder die gesetzmässige Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad erkennen. Die Dichte des Dampfstroms und der Dampfdruck des Metalls bei der Temperatur der Auffangfläche sind die für den Übersättigungsgrad der Adsorptionsschicht und damit für die Grösse der einzelnen Kristallindividuen massgebenden Faktoren.

[1]) Bennewitz, Zeitschr. f. Physik **10**, 169, (1922).

Berlin, Technische Hochschule.
Dezember 1925.

Bücherschau.

Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate von P. Karrer. Ein Grundriss der Chemie der Stärke des Glykogens der Zellulose und anderer Polysaccharide. IX + 285 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Preis geh. M. 13.—, geb. M. 16.—.

Dieser 3. Band, der von R. Zsigmondy herausgegebenen „Einzeldarstellungen" bringt den Bericht über die polymeren Kohlenhydrate. Die Einleitung handelt von dem mizellaren Bau organisierter Stoffe. Sie ist klar, knapp und durchaus treffend. Die modernsten Ergebnisse der Strukturforschung werden herangezogen. Die speziellen Kapitel behandeln Stärke, Glykogen, Lichenin, Zellulose, Inulin, Chitin, sowie eine Reihe weniger gut bekannter Polysaccharide (Hexosane und Pentosane). Auch hier ist der Eindruck dem gleich, den man von der Einleitung erhielt. Es wird alles Wesentliche herangeholt, was in so klarer und knapper Form nur dadurch möglich war, dass Verfasser hier über sein eigenstes Forschungsgebiet berichten konnte. Schon in der Einleitung trat deutlich hervor, wie wenig selbst nach weitestgehender Klarstellung von Strukturverhältnissen durch die Röntgenspektroskopie die Notwendigkeit entfällt, Aufschlüsse darüber zu erhalten, ob nicht auch noch mizellare Konfigurationen der betreffenden Stoffe vorliegt. Damit aber wird zugleich offenbar, welch aussichtsreiche und wichtige Gebiete der Inangriffnahme bzw. Weiterverfolgung durch die Kolloidchemie harren. Diese Monographie wird jedem, der sie aufmerksam durchliest, wertvolle Anregungen geben. Besonders wertvoll ist sie schon darum, weil in einer ganzen Reihe von Fällen in den Stoff bisher noch unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse des Verfassers mit hineingearbeitet sind. *G. Ettisch.*

Lecture and Laboratory Experiments in Physical Chemistry by Henry S. van Klooster. Second Edition, revised and enlarged, of Lecture Demonstrations in Physical Chemistry. 274 Seiten. The Chemical Publishing Company, Easton PA. 1925.

Der ältere Titel „Vorlesungsexperimente" ist offenbar der allein richtige. In diesem Sinne ist die Sammlung meines Wissens ein Novum. Sie enthält 360 Versuche fast ausschliesslich qualitativer Natur mit Literaturangaben. Die Versuche sind zum grossen Teil wohlbekannt, zum verschwindenden Teile neu, meist sehr zweckmässig und leicht ausführbar, gelegentlich besonders elegant, und umfassen die Hauptgebiete der physikalischen Chemie. Besonders reich dotiert sind die Kapitel über Kolloide und tiefe Temperaturen. Das Buch stellt also für den Dozenten der physikalischen Chemie, wie ich vermute, eine grosse Bequemlichkeit dar und mag auch, sogar mit besonders hohem Nutzeffekt, der Rationalisierung der anorganischen Experimentalvorlesung dienen. Nur wäre ein modernerer Charakter des Werkes und eine noch grössere Reichhaltigkeit erwünscht, als hier geboten ist.

Im Kapitel Radioaktivität ist z. B. nur ein Versuch mit Pechblende vorgesehen (dafür wird hier ein hübscher Modellversuch beschrieben). Gänzlich fehlen Absorptions- und Emissionsspektra, Phosphoreszenz, Zersetzungs- und Überspannung, Brownsche Bewegung, die Verwendung des Telephons zur Anzeige einer Leitfähigkeit und anderes. Zu bedauern ist der Verzicht auf quantitative Versuche; in der Elektrochemie vor allem

ist das ein unbegründeter und empfindlicher Mangel, und auch die Reaktionsisochore z. B. liesse sich an heterogenen Gasreaktionen, etwa der Verdampfung, leicht verifizieren.

Die theoretischen Erklärungen sind sehr genügsam und öfters schief oder gar irrtümlich; entsprechend stimmt auch die Stoffeinteilung nicht immer: z. B. ist die Unterscheidung der Aggregatzustände samt dem zugehörigen Versuch abwegig. Unter „Zeitreaktionen" wird die Landoltreaktion mit der Abscheidung von Schwefel aus Thiosulfat durch HCl zusammengefasst. Dann erst folgt ein besonderes Kapitel „Reaktionsgeschwindigkeit"! Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird im allgemeinen als unbedeutend bezeichnet und an einem Falle demonstriert, wo feste Körper durch Verreiben im Mörser zur Reaktion gebracht werden! Unter Phosphoreszenz wird als einziges Beispiel das Leuchten des Phosphors beschrieben, worauf ein unter Chemilumineszenz einrangierter Versuch folgt! Die Absorption von Natriumlicht durch im Lichtwege befindlichen Natriumdampf wird unter „Änderung der Leuchtkraft einer Flamme" (sonst etwa durch Abkühlung erzielt) gebracht!

All diese Mängel machen das Buch für den Anfänger im Laboratorium ungeeignet, besonders da wir ungleich bessere deutsche Übungsbücher für das physikalisch-chemische Praktikum besitzen. Für den Dozenten sind Fehler der im letzten Abschnitt gekennzeichneten Art ja ziemlich unwichtig, so dass die Sammlung für Vorlesungszwecke trotz allem gute Dienste leisten kann. *Kurt Wohl.*

Alte Vorstellungen und neue Tatsachen der Physik von Leo Graetz. VII + 120 Seiten mit 11 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. M. 3.50.

Der durch seine populären physikalischen Schriften in weiteren Kreisen bekannte Münchner Physiker Graetz unternimmt hier, in drei — wohl auch für eine der Materie ferner stehende Hörerschaft berechneten — Vorlesungen die Grundgedanken der „klassischen" Theorien darzulegen, die neuen damit nicht vereinbaren Tatsachen zu berichten, die Auswege zu zeigen, die die neue Theorie gefunden hat, und Ausblicke in die wahrscheinliche weitere Entwicklung zu geben.

Die erste Vorlesung „Stoffe oder Bewegungen" ist im wesentlichen den Problemen der klassischen Physik gewidmet, zeigt Inhalt und Bedeutung der statistischen Theorie und führt von Faraday über Maxwell bis Lorentz und Einstein (scheinbare Masse des Elektrons und Trägheit der Energie). Die zweite Vorlesung „Die Energiequanten. Die Theorie des Lichts. Der Äther" behandelt zunächst die strahlungstheoretische Aufstellung der Quanten, um dann eingehend sich mit der Frage der Lichtquanten zu beschäftigen, insbesondere auch mit dem fundamentalen „Comptoneffekt" und der sich hieraus ergebenden Notwendigkeit einer Änderung der klassischen Undulationstheorie. In der dritten Vorlesung „Energie und Trägheit. Arbeit und Wirkung. Elementargesetze und Statistik" wird ausführlicher das „Wirkungsquantum" behandelt, makroskopische und mikroskopische Gesetze einander gegenübergestellt, die sich in den „Schwankungserscheinungen" treffen. Zum Schluss das Ergebnis: Von den drei „Substanzen" des alten Bildes „Materie, Elektrizität und Äther" ist die erste verschwunden, die letzte erfordert einen modifizierten Ersatz. Wenn man dem Verfasser vielleicht auch nicht in allen seinen Ausblicken bedingungslos folgen wird, so ist doch jedenfalls auch diese seine neueste Schrift wieder ein vorzüglicher Beweis seiner ausgezeichneten Kunst, die grossen Züge eines komplizierten Gebiets klar, leicht fasslich und anregend für einen naturwissenschaftlich einigermassen geschulten grösseren Kreis herauszuschälen.

L. Schiller.

Sammlung elektrochemischer Rechenaufgaben von Prof. Dr.-Ing. Gustav F. Hüttig. Sammlung Göschen Nr. 892. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.

Das vorliegende Büchlein stellt nach Ansicht des Referenten einen wertvollen Beitrag zur didaktischen elektrochemischen Literatur dar, insofern als es dem Studierenden und auch dem fertigen, aber diesem Aufgabenkreis fernerstehenden Chemiker die Möglichkeit und Handhabe bietet, die oft zu bemerkende Kluft zwischen theoretischer Erfassung physikalisch-chemischer Beziehungen und praktischer Anwendung dieser Erkenntnis zu überbrücken.

Es gibt zunächst einen Überblick über die wichtigsten Begriffe, Einheiten und Beziehungen der Elektrizitätslehre, der allgemeinen Chemie und Elektrochemie, welche Übersicht durch nützliche Tabellen geeignet ergänzt wird und auch die erforderliche Berücksichtigung der physikalischen Masseinheiten gehörig unterstreicht. Alsdann folgen die Aufgaben, deren Auswahl recht glücklich getroffen erscheint und auch allerhand Beispiele aus der modernen physikalischen Chemie enthält. Den Schluss bilden die zugehörigen Auflösungen, die durch ihre Ausführlichkeit den Wert der Zusammenstellung ausserordentlich erhöhen. *Fr. Hein.*

Der molekulare Brechungskoeffizient in der Reihe der Polymethylenverbindungen von Prof. Dr. Fritz Eisenlohr. Fortschritte der Physik und physikalischen Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken. Band 18, Heft 9. 48 Seiten. Gebr. Bornträger, Berlin 1925. Preis M. 4.20.

Wie schon nach dem Titel zu vermuten ist, liegt hier nicht eine zusammenfassende Darstellung der in einem Gebiete grösseren Umfanges gemachten Fortschritte vor, sondern ein Bericht über einige experimentelle Untersuchungen, die grösstenteils vom Verfasser und seinen Mitarbeitern angestellt worden sind und sich mit den Schlüssen beschäftigen, welche der molare Brechungskoeffizient, also das Produkt aus Brechungsindex und Molargewicht, bezüglich chemisch konstitutiver Fragen von Polymethylenverbindungen zu ziehen erlaubt. Der Inhalt des Heftes dürfte also wohl weniger die Physiker und physikalischen Chemiker als die Organiker interessieren. *C. D.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von Mark Rabinowitsch:

„Beiträge zur elektrischen Eigenleitfähigkeit von dielektrischen individuellen Verbindungen und metalloiden Elementen. II.“

Bd. **119**, S. 70—78 (1926) ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 71, Zeilen 16 bis 18 von oben

statt: Als Trockenmittel kam für die ersten zwei Objekte metallisches Natrium in Anwendung, für die letzten zwei P_2O_5.

lies: Als Trockenmittel kam für das erste metallisches Natrium in Anwendung, für die übrigen P_2O_5.